N° d'enregistrement

a : C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Jean-Claude CHERTON

pour obtenir

le grade de Docteur es-Sciences

Sujet de la Thèse :

PHOTORÉACTIONS DE COMPOSÉS POLYARYLCYCLOPENTADIÈNIQUES

Soutenue le 18 juin 1973 *devant la Commission d'Examen*

MM. J. LEVISALLES *Président*

J-J. BASSELIER *Examinateurs*

J. NORMANT

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Jean-Claude CHERTON

pour obtenir

le grade de Docteur es-Sciences

Sujet de la Thèse :

PHOTORÉACTIONS DE COMPOSÉS POLYARYLCYCLOPENTADIÈNIQUES

Soutenue le 18 juin 1973 *devant la Commission d'Examen*

MM. J. LEVISALLES *Président*

J-J. BASSELIER *Examinateurs*

J. NORMANT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents,

A ma femme,

A mes enfants,

en témoignage de ma profonde affection

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique Structurale sous la direction de Monsieur le Professeur Jean Jacques BASSELIER. Il m'est agréable de pouvoir lui exprimer ici ma profonde reconnaissance, tant pour les nombreux conseils qu'il ne cessa de me prodiguer durant la préparation de ce travail, que pour la bienveillance dont il a fait preuve à mon egard. Je suis heureux de l'occasion qui s'offre là de remercier également Monsieur Jean Pierre LE ROUX qui m'a fait profiter de ses connaissances en me conseillant dans les domaines théorique et expérimental.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur J. RIGAUDY pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent également, pour l'honneur qu'ils me font de juger cette thèse, à Monsieur le Professeur J. LEVISALLES et à Monsieur le Professeur J. NORMANT.

Enfin, je ne saurais oublier la sympathie et l'amitié que j'ai trouvées auprès de mes camarades, ni l'aide effective que certains d'entre eux m'ont prêtée. Je les en remercie bien sincèrement.

INTRODUCTION

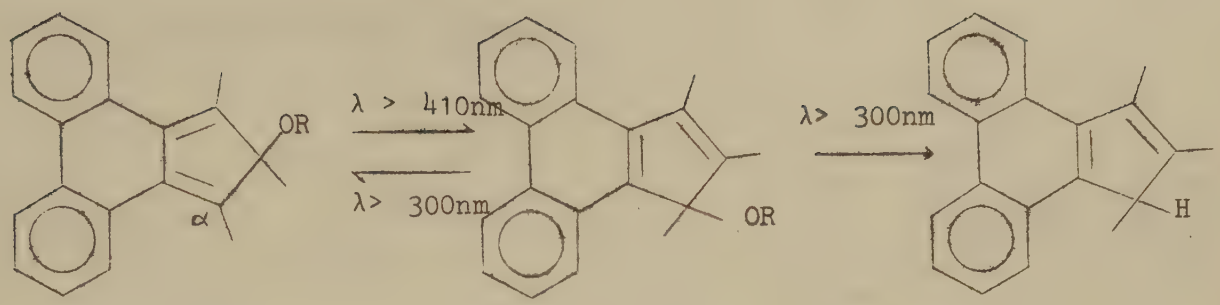
Si la photochimie des cyclohexadiènes (1) et des diènes conjugués (2) a été amplement étudiée, en revanche, peu de travaux ont été consacrés à la photochimie des cyclopentadiènes.

On ne relève en effet dans la littérature que quelques publications consacrées aux réactions photochimiques du cyclopentadiène lui même (3) et de ses dérivés diméthylés (4). Ces réarrangements consistent en la formation de bicyclopentènes et de cyclopentadiènes isomères qui en découlent par tautomérie de valence.

Nous avons choisi pour notre part d'étudier le comportement photochimique d'un certain nombre de dérivés cyclopentadièniques polyarylés. Les réactions que nous avons observées sont de deux types : photoisomérisations et photodégradations.

Les polyarylcyclopentadiènols et leurs éthers méthyliques présentent ces deux types de comportement. Aussi, pour étudier chacun d'eux, nous a-t-il fallu adopter des modèles où une des deux réactions peut être observée indépendamment.

L'étude de la photoisomérisation a été faite sur les alcools et éthers cyclopentadièniques particuliers que sont les composés biphénylène-3,4 triaryl-1,2,5 cyclopentadièniques I, dits "iso", (figure 1). Le choix de ce squelette permet en effet une facile différenciation des divers isomères, ainsi qu'une irradiation sélective des composés "iso" qui sont les isomères les plus colorés.



Composés I "iso" (λ max 400nm)

R = H , R = CH_3

Composés II "benzo" (λ max 350nm)

Carbure III "benzo"

figure 1

Les composés "iso" subissent sous l'effet de la lumière une isomérisation en les composés cyclopenténophénanthrèniques II (R = H et R = CH_3) dits "benzo". Si aucune précaution n'est prise, on observe en fait, un photoéquilibre "iso" ⇄ "benzo" compliqué par une lente dégradation en hydrocarbure "benzo" III. (figure 1). En revanche, une isomérisation univoque "iso" → "benzo" peut être obtenue par irradiation sélective (λ > 410nm) des composés "iso" au moyen de filtres minéraux appropriés. (5)

Nous avons pu montrer, par des effets de solvants et les effets directeurs des substituants arylés en α du carbone méthènique des composés "iso" que ces migrations possèdent un caractère ionique. En confirmation, vient le fait qu'elles peuvent être produites chimiquement, en ionisant la liaison carbone-oxygène.

L'ensemble de ces résultats nous a amenés à proposer pour les photoisomérisations des alcools et éthers polyarylcyclopentadièniques le mécanisme suivant : l'irradiation de ces composés produirait la paire d'ions A constituée d'un anion hydroxyle (ou alcoxyle) et du cation cyclopentadiènyle correspondant. La soudure de ces deux espèces pourrait s'opérer sur un des sommets α ou β du cation

cyclopentadiènyle, et conduire soit aux composés de départ, soit aux isomères "benzo" finalement obtenus. (figure 2)

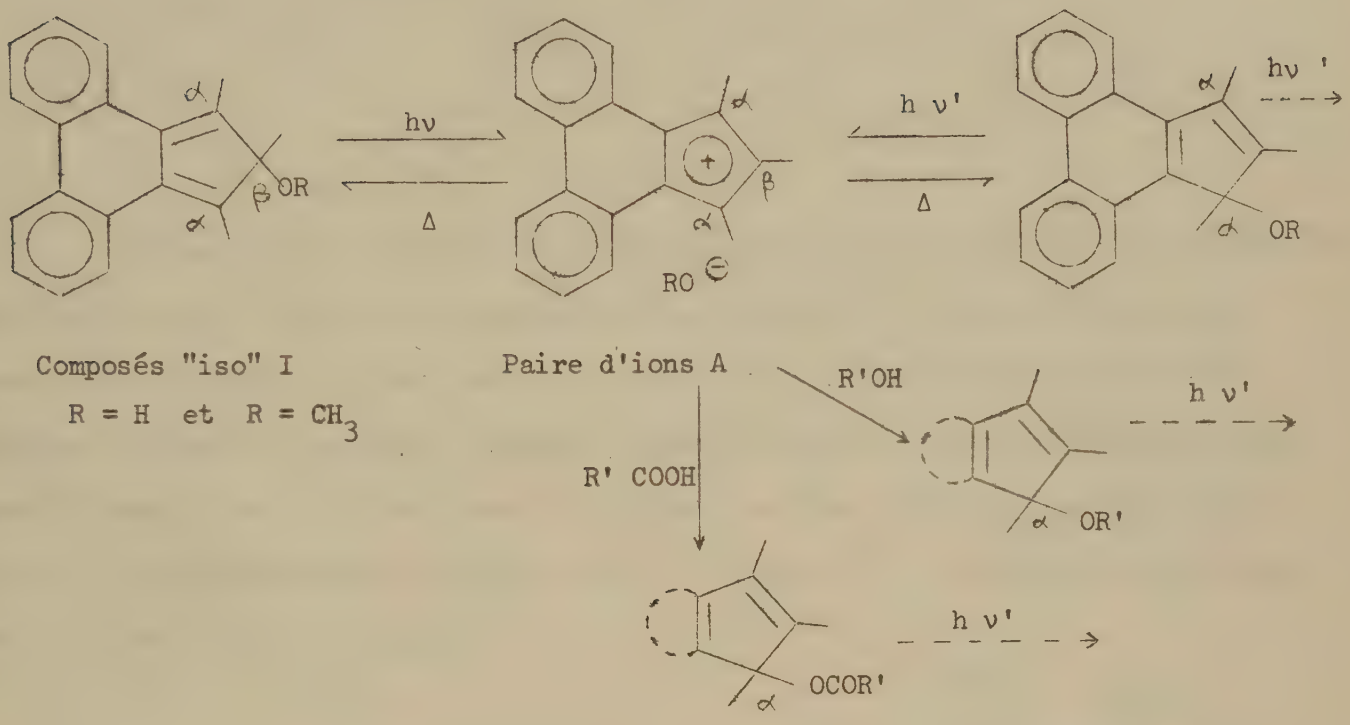


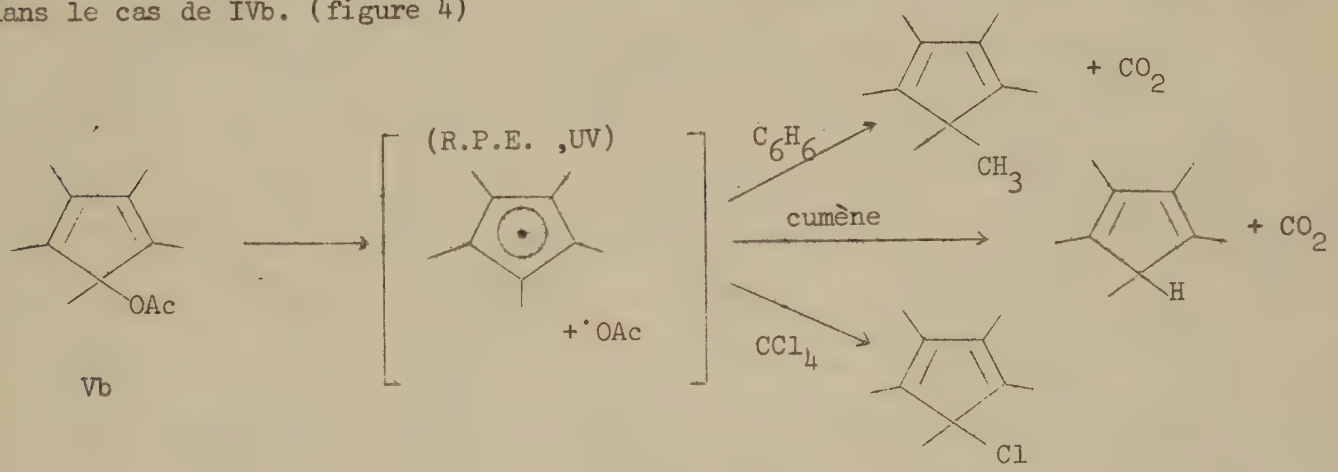
figure 2

Afin d'étudier les réactions de photodégradation des cyclopentadiènols ainsi que celles de leurs éthers et esters, indépendamment des réactions de photoisomérisation, nous nous sommes adressés à des composés cyclopentadièniques particuliers tels que ceux des séries IV du phényl-9 fluorène ou V du pentaphényl-cyclopentadiène. Dans ces cas, en effet, les réactions d'isomérisation de position soit sont impossible, soit laissent la molécule globalement inchangée.

Ainsi, l'étude de la photodégradation du pentaphénylcyclopentadiènol Va nous a permis de montrer que la photoréduction en pentaphénylcyclopenta-diène VI n'est vraisemblablement que la partie observable d'une photodismutation du carbinol. Cette dismutation analogue à celle qui peut être produite par action des acides (6), doit procéder de la production de la paire d'ions constituée par l'anion hydroxyle et le cation pentaphénylcyclopentadiènyle VII. (figure 3).

figure 3

La photolyse des esters de polyarylcyclopentadiènols a été plus particulièrement étudiée dans le cas du pentaphénylcyclopentadiènol et du phényl-9 fluorènol. Dans ces deux séries, le caractère radicalaire de la photodécarboxylation a été nettement démontré, tant par l'interception des radicaux par des solvants appropriés comme le cumène ou le tétrachlorure de carbone, que par l'observation effective des radicaux cyclopentadiènyles eux-mêmes (dans le cas Vb),(7), ou celle de leur peroxyde dans le cas de IVb. (figure 4)



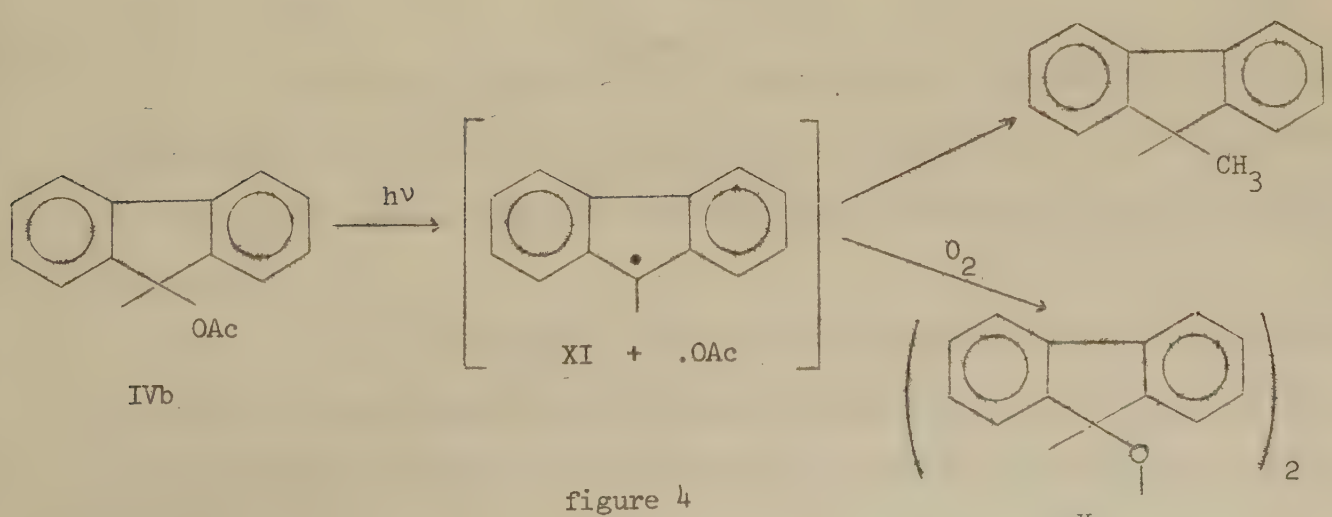


figure 4

Des résultats aussi nets n'ont pu être dégagés de l'étude de la photolyse des éthers cyclopentadièniques. Si la photoréaction de scission en méthanal et hydrocarbure correspondant semble générale pour cette classe de composés (figure 5) (8), nous ne possèdons que peu d'indices quant à son mécanisme. Il est à remarquer cependant que la scission de l'éther méthylique IV_c en phényl-9 fluorène et méthanal s'accompagne de la production du peroxyde de phényl-9 fluorènyle X. L'obtention de ce composé manifeste la formation au cours de cette réaction, du radical phényl-9 fluorényle XI connu pour se dimériser ou s'autooxyder à l'air (9). Par extrapolation aux autres éthers cyclopentadièniques étudiés, nous proposons pour ces réactions de scission , un mécanisme radicalaire en cage, analogue à celui proposé pour la photodécarboxylation des esters cyclopentadièniques.

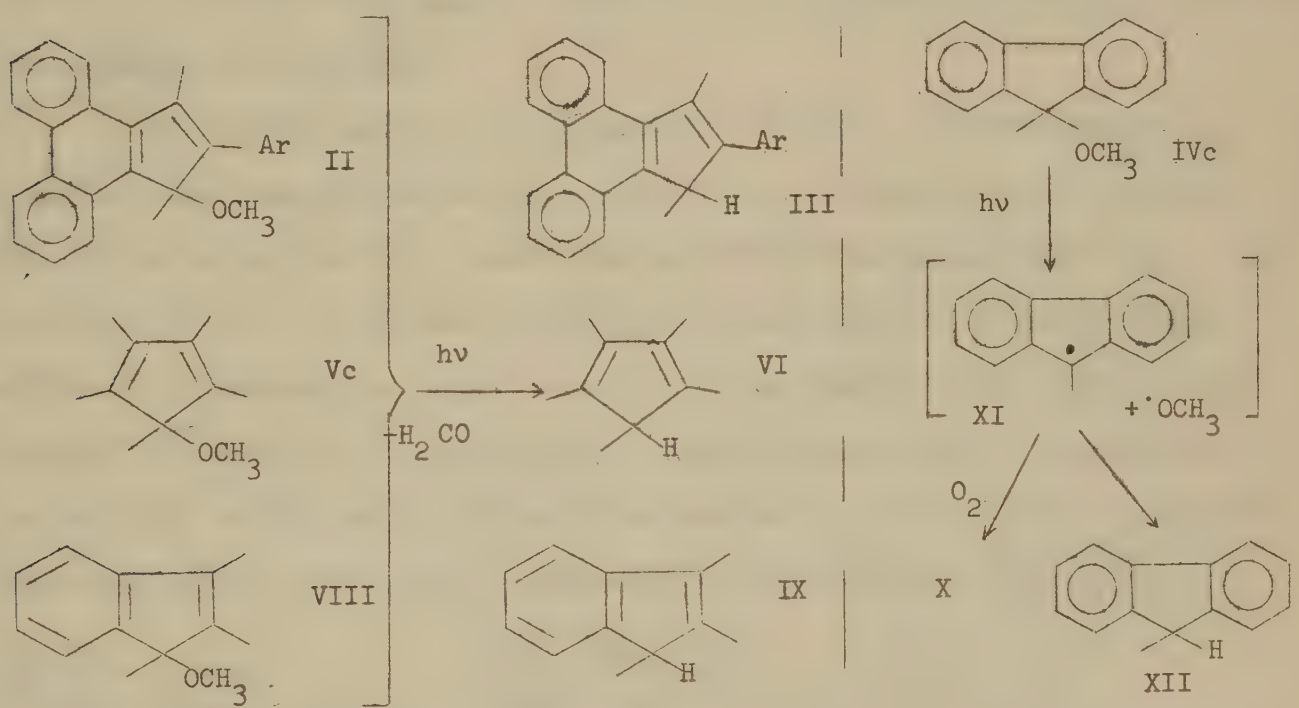


figure 5

Dans cette hypothèse, nous sommes conduits à admettre que la photo-isomérisation d'éthers polyarylcyclopentadièniques tels que I (R = CH_3) procède d'un mécanisme ionique cependant que leur photodégradation possède un caractère radicalaire.

Cette constatation nous a par suite amenés à penser que l'ensemble des réactions photochimiques précédemment mentionnées possède un tronc commun qui serait une photodissociation en deux espèces instables dont deux formes limites

sont une paire d'ions d'une part, une paire de radicaux d'autre part. [(10),(11).] figure 6.

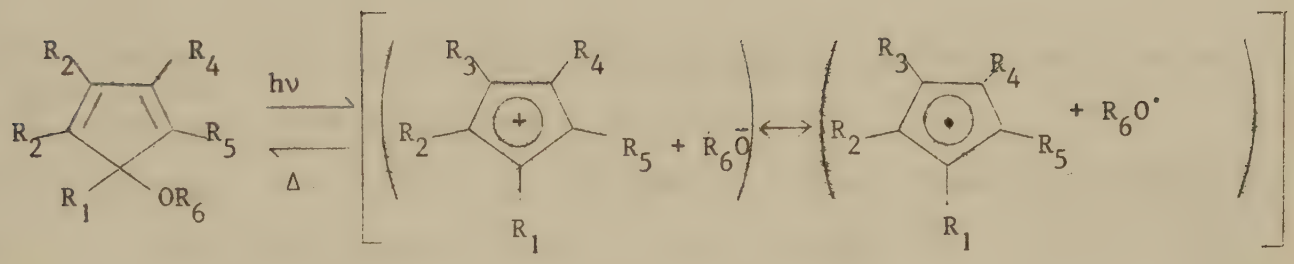


figure 6

Pour un squelette cyclopentadiènique donné ($R_1 = R_2 = \ldots\ldots = R_5 =$ Φ par exemple) , le caractère ionique ou radicalaire des réactions photochimiques dépendrait alors de l'influence du reste R_6 sur la distribution des poids des deux formes mésomères envisagées.

La dernière partie de ce mémoire est consacrée aux démonstrations de structure des composés nouveaux. En particulier, les biphénylène-3,4 triaryl cyclopentadiènols ("iso") et leurs isomères phénanthrènocyclopentadièniques : les carbinols "benzo", ont vu leurs structures élucidées grace à l'étude de leurs dérivés de photooxydation. Cette démonstration est fondée sur le schéma suivant (figure 7) dans lequel on constate que la seule identification du biphénylène furanne (XIII ou XIV) et de l'acide aromatique (XV a ou b) permet la localisation des restes aryles portés par le biphénylène – cyclopentadiènol [(12),(5)] .

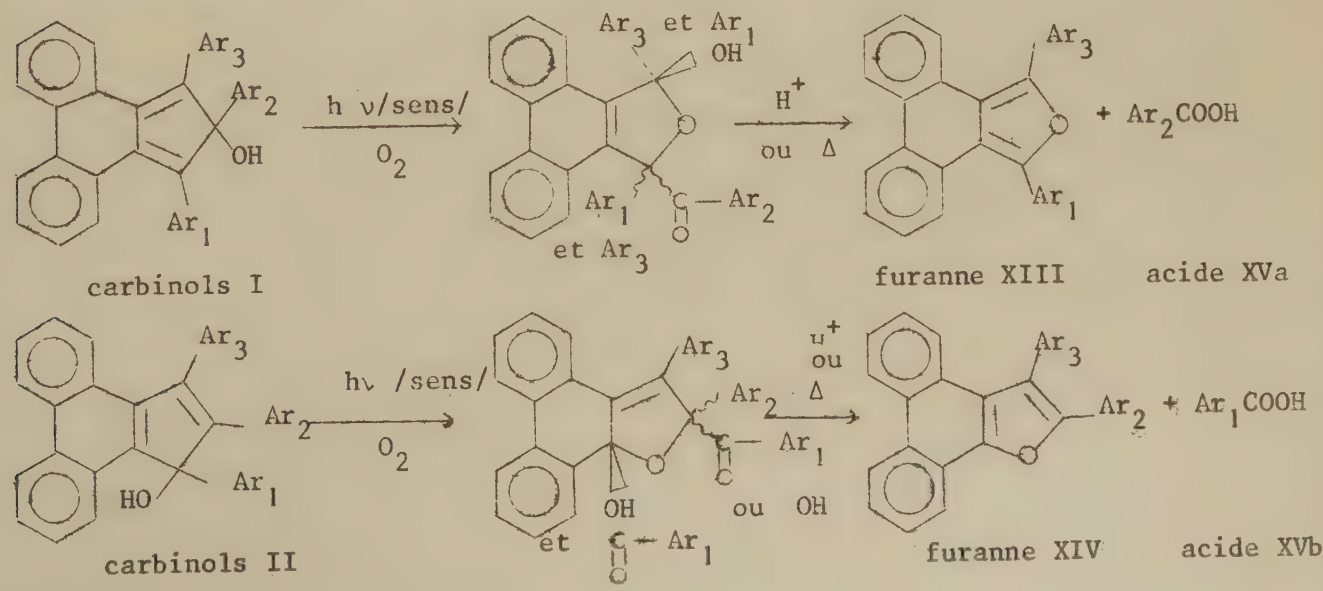


figure 7

Références bibliographiques

(1) -W.G. DAUBEN et W.T. WIPKE, Organic Photochemistry, I.U.P.A.C., Butterworths, Londres 1965, 539.

(2) -R. SRINIVASAN, J. Chem. Phys. 1963, 38, 1039.

(3) -J.L. BRAUMAN, L.E. ELLIS et E.E. VAN TAMELEN, J. Amer. Chem. Soc.,1966,88,846

(4) -S. Mc. LEAN et D.M. FINDLAY, Canad. J. Chem., 1970,48, 3107

(5) -J-J. BASSELIER, F. CAUMARTIN, J.P. LE ROUX et J.C. CHERTON, Comptes Rendus 1973, 276, 711

(6) -J. AUBRY, Thèse Paris 1957

-C. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, Comptes Rendus, 1963, 2967

(7) -D. BRYCE-SMITH, J. Chem. Soc. D, 1965,1712

(8) -C. DUFRAISSE, A. ETIENNE, J. AUBRY, Bull. Soc. Chim., 1954, 21, 1201

(9) -K. ZIEGLER, Ber, 1932, 65B, 628

(10) -S. FUJITA, Y. OZAKI et H. NOZAKI, Bull. Chem. Soc. Jap.,1972,45, 2571

(11) -C. WALLING, H.P. WAITS, J.MILOVANOWIC et C.G. PAPPIAONNOU, J. Amer. Chem. Soc., 1970,92, 4927.

(12) -M.J. SCHOOL, Diplôme d'Etudes Supérieures, 1966.

-J-J. BASSELIER et M.J. SCHOOL, Comptes Rendus, 1964, 258, 6463.

CHAPITRE I

Photoisomérisation de composés biphénylène triaryl cyclopentadièniques.

I Isomérisation photochimique de l'alcool biphénylène triphényl cyclopentadiènique 1a et de son éther 1b (figures 1 et 2)

II Hypothèse d'une tautomérie de valence.

isomérisation de l'alcool tolylé iso 8a et de son éther 8b (figure 6).

III Etude des effets de solvants et des effets de substituants.

1) Hypothèse d'une coupure homolytique

irradiation des composés 1 (a ou b) et 2a en solution dans le cumène.

2) Hypothèse d'une rupture hétérolytique de la liaison C - O

a) effet de solvants protiques (tableaux 1 et 2, figure 9)

b) étude des effets électroniques sur l'isomérisation photochimique (figure 12)

c) influence des effets électroniques sur la réversibilité de l'isomérisation.

IV Isomérisation de composés "iso" par voie chimique.

1) Isomérisations induites par l'acide acétique.

2) Isomérisations induites par le trifluorure de bore

a) action de BF_3 sur les carbinols 1a et 2a

b) action de BF_3 sur les composés "benzo" 17a et 18a

Discussion

CHAPITRE I

Photoisomérisation de composés biphénylène-triaryl cyclopentadièniques.

I Isomérisation photochimique de l'alcool biphénylène-triphényl cyclopentadiènique 1a et de son éther 1b

L'irradiation par la lumière visible (λ >410 nm, fig.1) du biphénylène triphényl cyclopentadiénol jaune 1a [(1),(2)] en solution benzénique désoxygénée (3) provoque son isomérisation en l'alcool phénanthrénocyclopentadiènique 2a incolore (82%)* [(2),(4)] (fig. 2).

Dans les conditions, où seul le composé iso 1a est irradié, la réaction est univoque. En revanche, un photoéquilibre "iso" $\rightleftharpoons$ "benzo" fait place à cette réaction lorsque les carbinols 1a et 2a sont irradiés simultanément. C'est ainsi que l'irradiation de 2a conduit à un mélange de 1a (30%) et de 2a (40%) lorsqu'un filtre passe-bande SOVIREL VUV 4 est interposé entre l'échantillon et la source lumineuse (fig. 1). Toutefois, l'étude de ce photoéquilibre est alors compliquée par une lente photodégradation de l'alcool benzo 2a en hydrocarbure 3(4).

* *Désormais, pour plus de commodité et de clarté, les composés biphénylène triaryl cyclopentadiéniques (type 1) et phénanthrénocyclopentadièniques (type 2), seront respectivement dénommés "composés iso" et "composés benzo".*

[illegible]

[illegible] ryl cyclo[illegible]

[illegible]

[illegible] et de son éther [illegible]

L'irradiation par la lumière visible (λ ≥410 nm, fig.1) du [illegible]

[illegible]

la réaction est [illegible]. En revanche, un photoéquilibre "iso" ⇌ "benzo" fait place à cette réaction lorsque les carbinols [illegible] et [illegible] sont irradiés simultanément. C'est

[illegible]

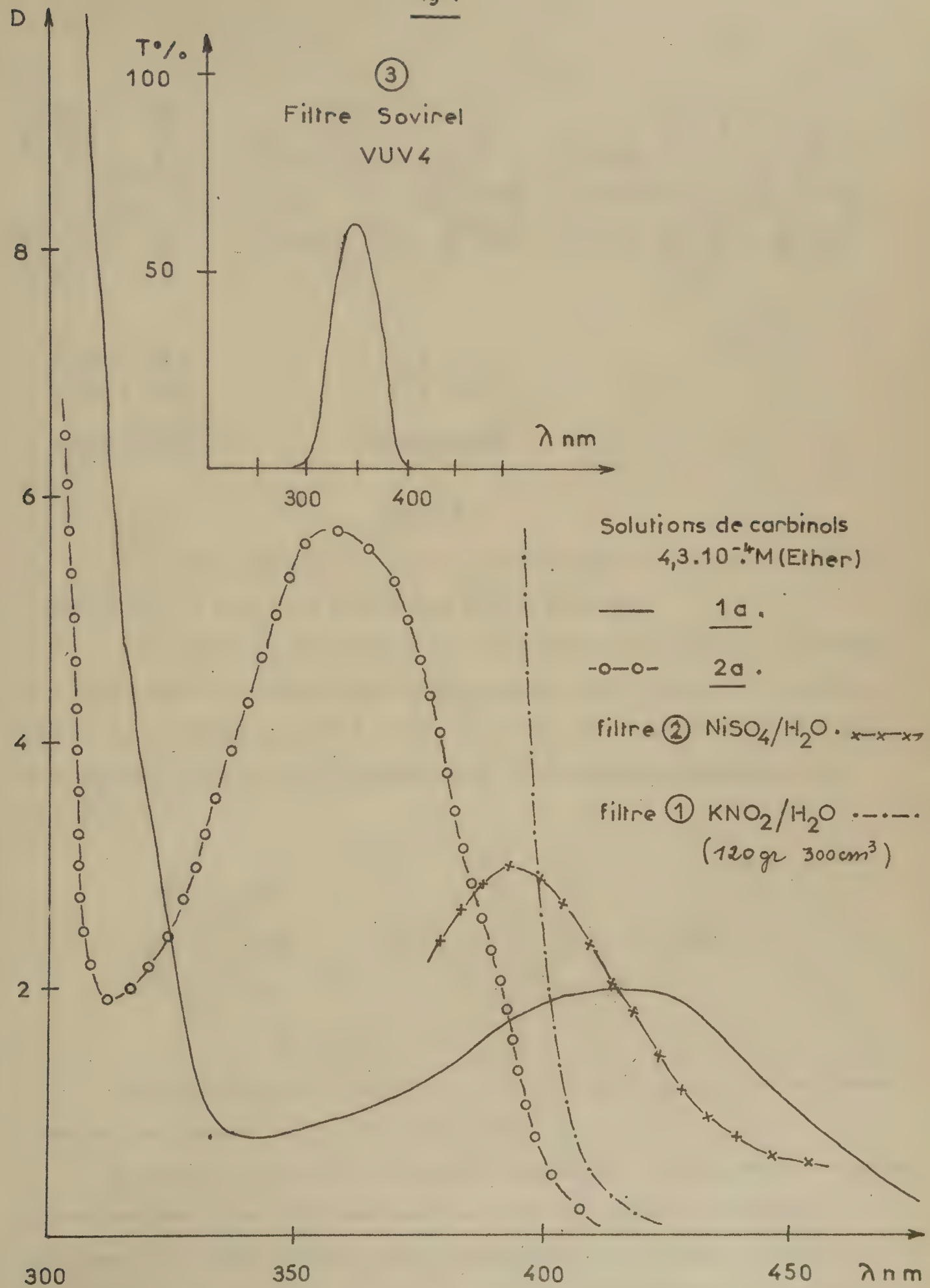
[illegible]

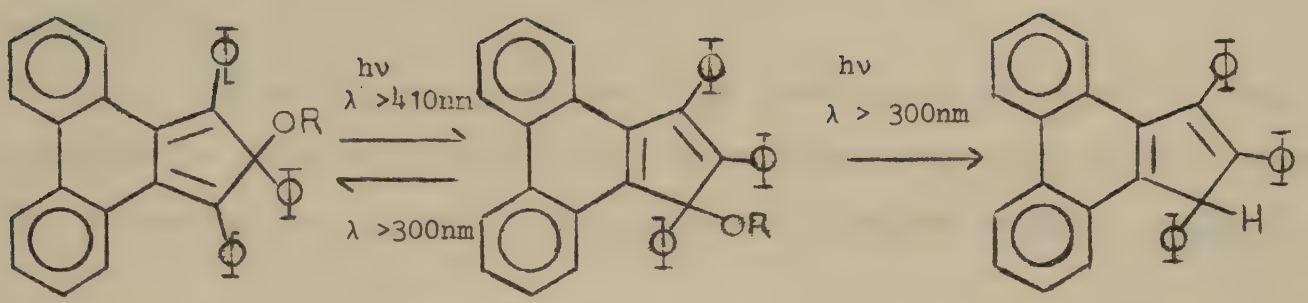
source lumineuse (fig. 1). Toutefois, l'étude de ce photoéquilibre est alors compliquée par une lente photo[illegible] de l'alcool benzo [illegible] en hydrocarbure [illegible](4).

[illegible]

[illegible] (type 1) et [illegible] (type 2), seront

fig 1


D
T°/o
100
50
③
Filtre Sovirel
VUV4
λ nm
300
400
8
6
4
2
Solutions de carbinols
4,3.10⁻⁴M (Ether)
1a.
2a.
filtre ② NiSO4/H2O.
filtre ① KNO2/H2O
(120gr 300cm³)
300
350
400
450
λ nm



1 a) R = H
b) R = CH_3

composés "iso"

2 a R = H
b, R = CH_3

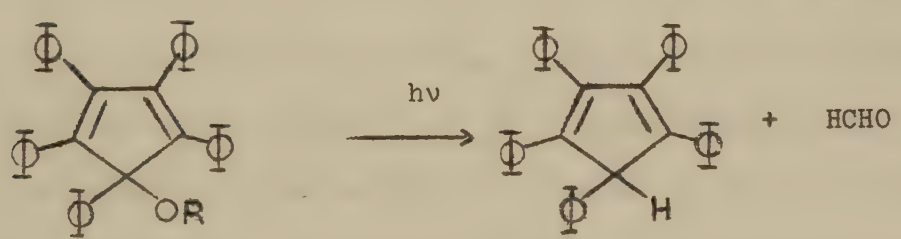
composés"benzo"

3

figure 2

De manière analogue à l'alcool 1a, par irradiation sélective (λ >410 nm), l'éther iso 1b (R = CH_3) est isomérisé en l'éther benzo 2b.

Dans ce cas, la réversibilité de la réaction ne peut être mise en évidence, car, l'irradiation de l'éther benzo 2b provoque une rapide scission en l'hydrocarbure 3 et en méthanal [(2),(4)], réaction en tout point semblable à celle qui fut observée dans le cas de l'éther méthylique 4b du pentaphénylcyclopentadiènol 4a (R = H),(5).



4 b (R = CH_3)

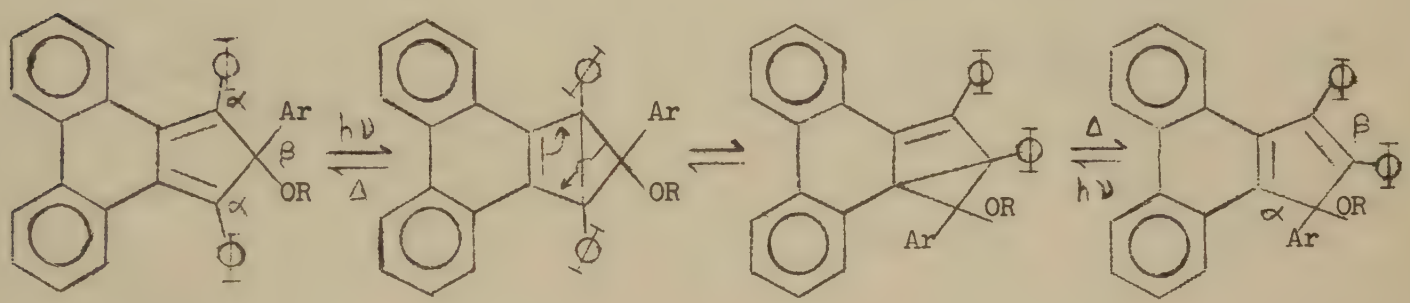
5

Plusieurs mécanismes pouvaient être envisagés pour expliquer les photoisomérisations des composés "iso" 1 en composés "benzo" 2 (a ou b).

En premier lieu devait être examinée l'hypothèse d'une tautomérie de valence faisant intervenir des bicyclopentènes tels que 6 et 7, comme intermédiaires réactionnels. En effet, la mise en jeu d'intermédiaires de ce genre a souvent été postulée pour rendre compte de photoréarrangements d'hétérocycles à cinq chaînons

[(6) à (11)] . Et même, de tels systèmes bicycliques out pu être isolés après irradiation - de 3H-pyrazoles alkylés (12), du cyclopentadiène (13) et de méthyl cyclopentadiènes (14).

Il est à remarquer, que lors d'une isomérisation obéissant à ce seul mécanisme, le reste aryle et le reste OR initialement portés en position β (composés iso 8) seraient tous les deux amenés en position α (composés benzo 9). (figure 3)



iso 8 (R = H ou R = CH_3) 6 7 benzo 9

figure 3

II Hypothèse d'une tautomérie de valence :
isomérisation de l'alcool tolylé iso 8a et de son éther 8b

Pour tester cette hypothèse, on devait donc pouvoir différencier l'aryle porté en β (iso) des aryles portés en α. Il fallait introduire en β un groupe aryle qui ne soit pas susceptible de modifier le cours de la réaction photochimique. Nous avons retenu le groupement p. tolyle et synthétisé les composés 8 (a ou b), qui présentent effectivement des absorptions UV-visible très voisines de celles de leurs analogues 1 (a ou b) (fig. 4 et fig. 5). L'irradiation des composés 8a et 8b a donc pu être effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles employées pour les composés iso 1 (a ou b).

On constate que l'irradiation(λ >410 nm) du carbinol tolylé iso; 8a ,

fig 4 CARBINOLS ISO

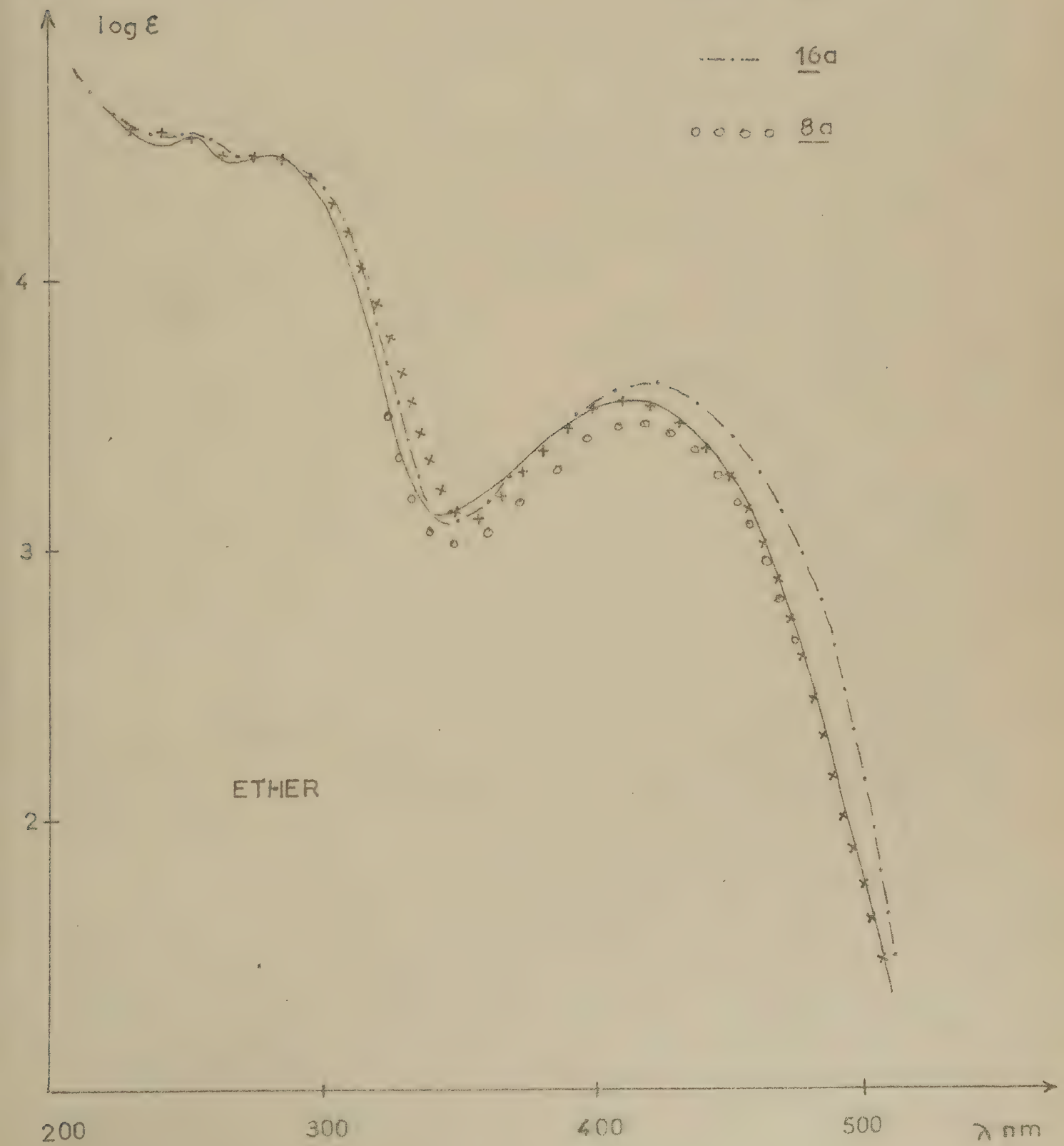
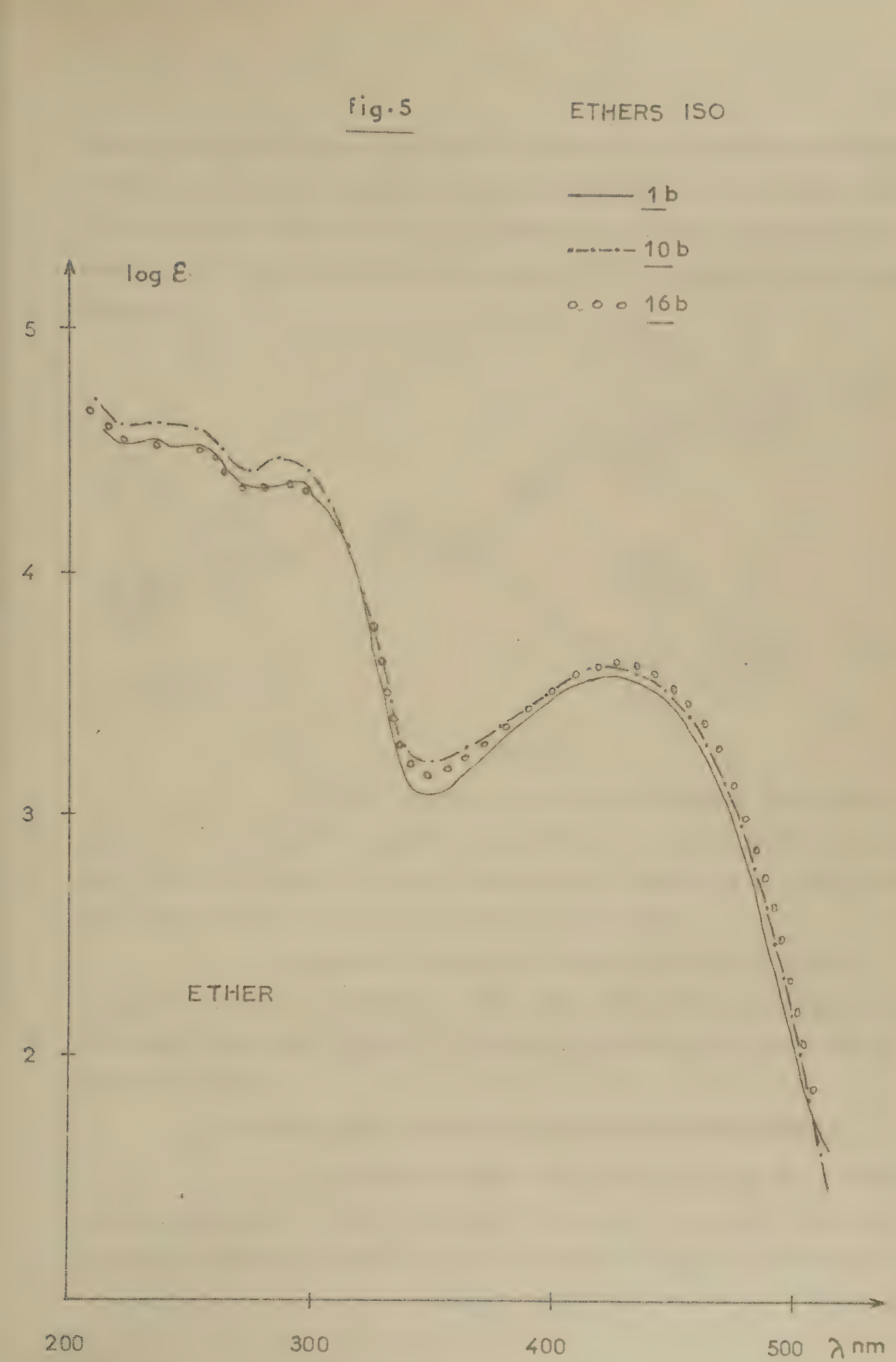
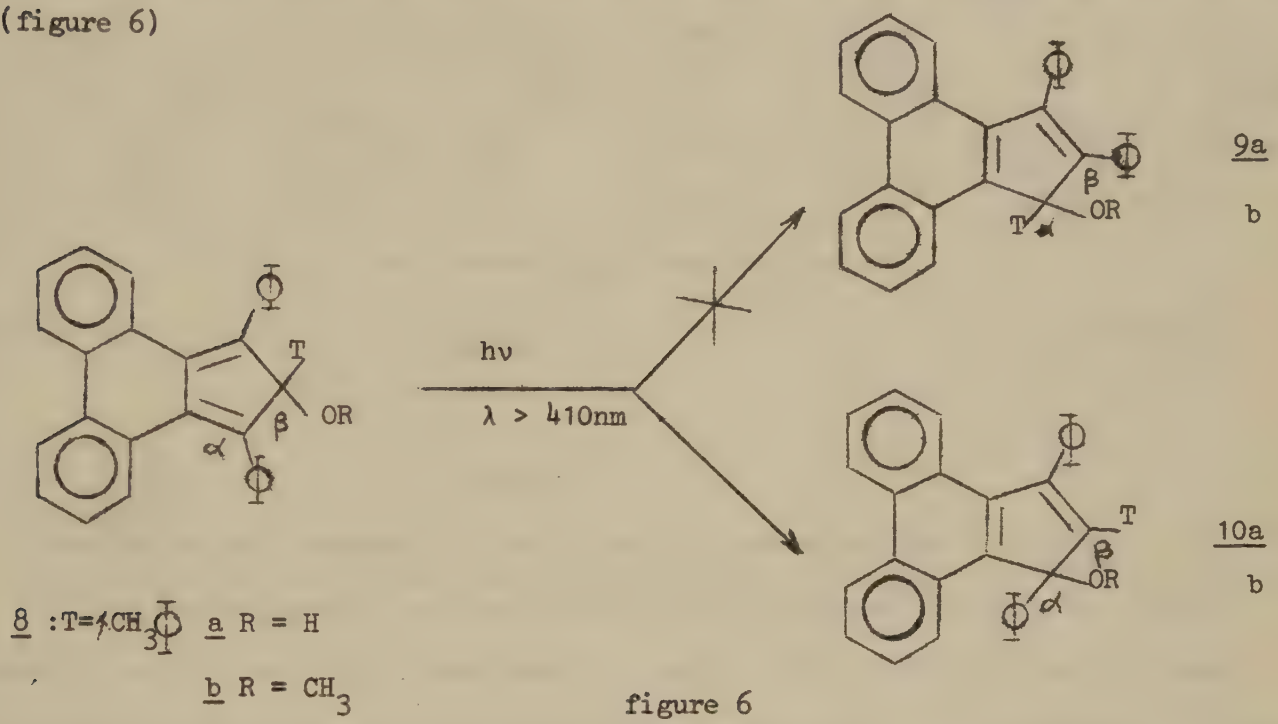


fig.5

ETHERS ISO



conduit au seul alcool benzo 10a (90%), où l'hydroxyle et le tolyle sont maintenant situés sur deux carbones adjacents du cycle pentadiènique. Dans les mêmes conditions l'irradiation de l'éther tolylé iso; 8b, conduit au seul éther tolylé 10b, dans lequel le reste tolylé est porté par le carbone β et le méthoxyle est sur le sommet α (figure 6)



8 : T = CH_3 a R = H

b R = CH_3

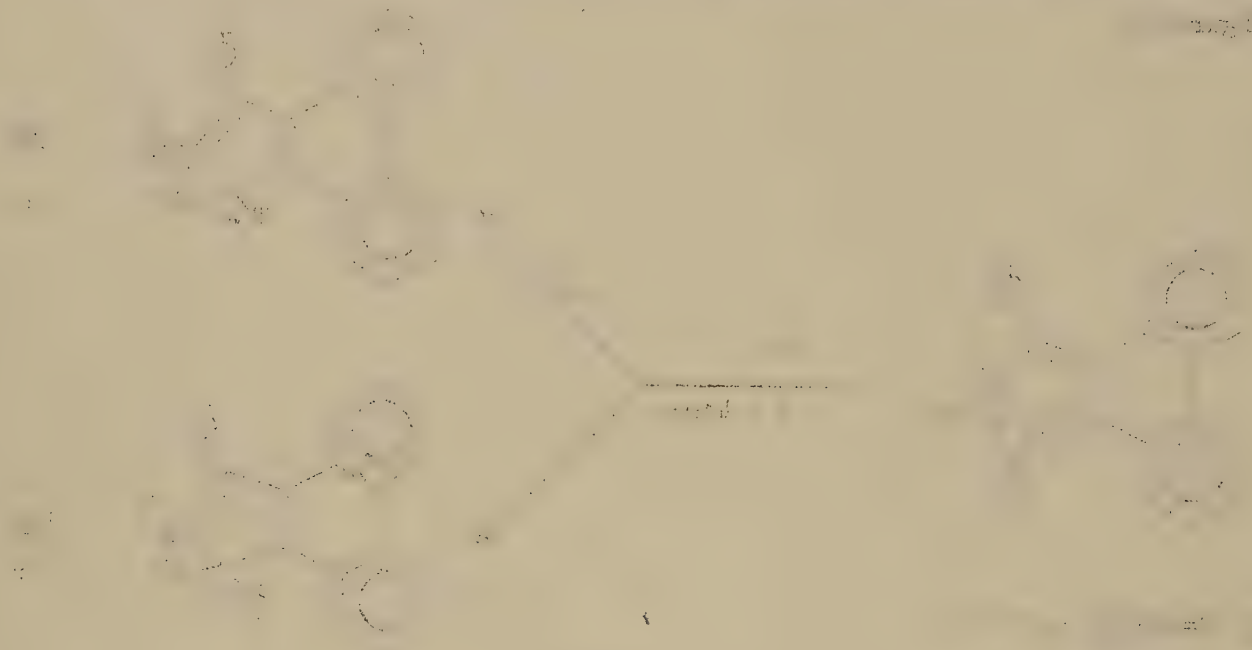
figure 6

Ce résultat démontre donc qu'il y a eu coupure, à un instant donné, de la liaison entre l'oxygène et le carbone β du cycle pentagonal. Il permet ainsi (fig. 3 et fig. 6) d'exclure l'hypothèse qu'une tautomérie de valence serait seule responsable de la photoisomérisation "iso" ⇌ "benzo".

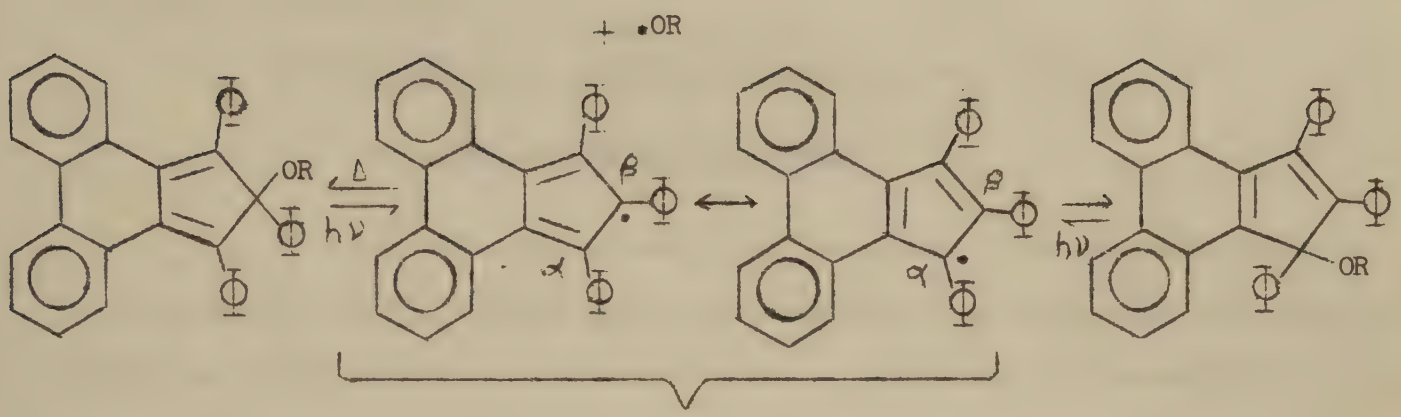
La question se pose alors de savoir quelle est la nature, radicalaire, ionique ou concertée de cette rupture. Pour tenter d'y répondre, il a été procédé à des études d'effets de solvants et d'effets de substituants sur la photoisomérisation.

III Etude des effets de solvants et des effets de substituants.

1) on pourrait envisager une coupure homolytique de la liaison carbone oxygène. Dans ce cas, l'irradiation des composés iso de type 1 produirait le radical hydroxyle (ou méthoxyle) à coté du radical de type cyclopentadiènyle 11. La recombinaison de ces radicaux conduirait ensuite aux composés iso 1 ou benzo 2



selon que le radical 11 réagirait par l'un ou l'autre de ses sommets β ou α.(figure 7)

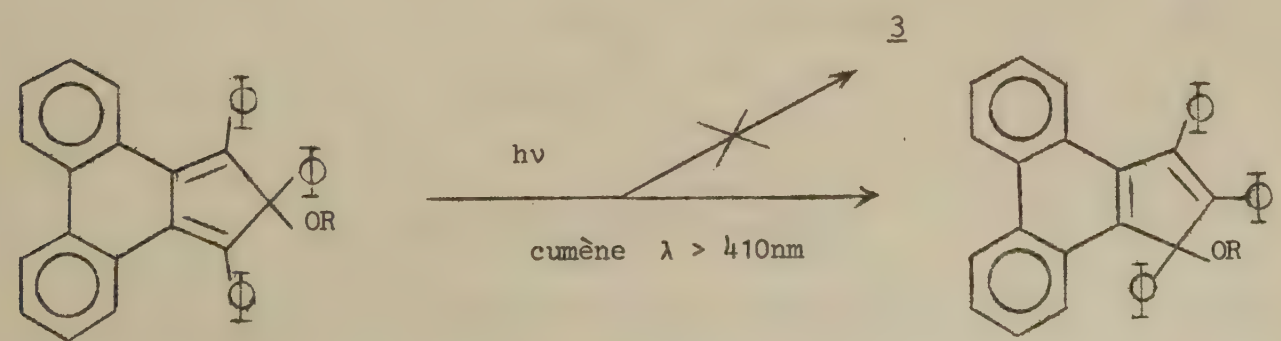


1 (iso) radical 11 2(benzo)

figure 7

Irradiation des composés 1 (a ou b) et 2a en solution dans le cumène.

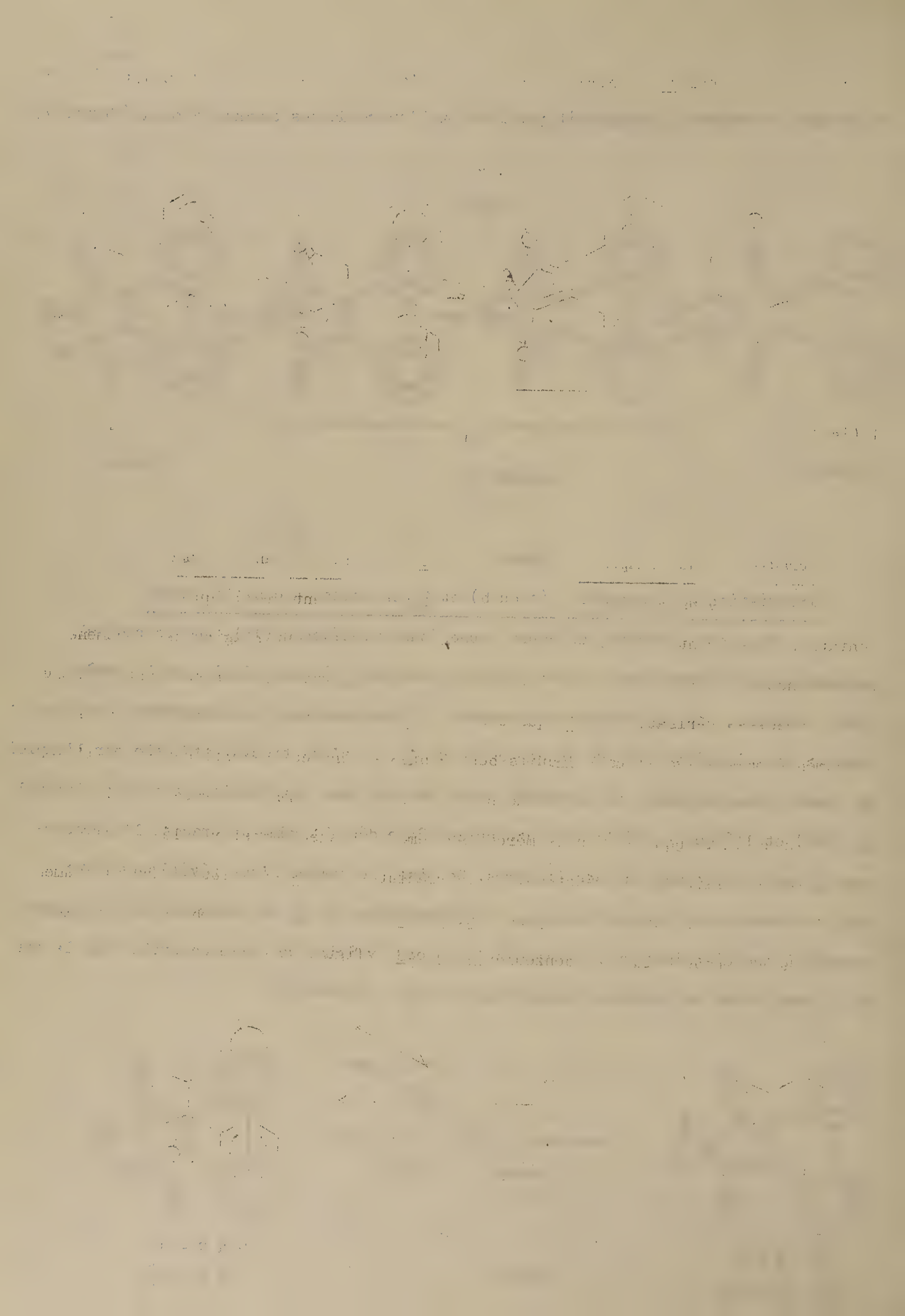
Nous avons montré, au cours d'une étude précédente (15), que le radical pentaphénylcyclopentadiènyle (très voisin du radical 11) peut réagir sur le cumène pour conduire, par abstraction d'hydrogène à l'hydrocarbure 5 correspondant. Or, pas plus la photoisomérisation de 1a que celle de 1b, ne s'est trouvée affectée par l'emploi du cumène comme solvant. Les produits benzo obtenus dans ces conditions sont : l'alcool 2a (60%) et l'éther 2b (80%) sans que puisse être décelé, même en traces, l'hydrocarbure 3 ou un quelconque de ses isomères. De même, le cumène s'est révélé sans effet sur la réversibilité de la réaction, et l'irradiation de 2a en solution dans le cumène conduit à une distribution de composés 1a,2a et3 voisine de celle observée dans le cas de l'irradiation de solutions benzéniques de 2a . (figure 8).



1a R = H
1b R = CH_3

figure 8

2 a R = H
b R = CH_3



Cette absence d'effet du cumène, ainsi que les effets de solvants et les effets de substituants relatés plus loin écartent l'hypothèse d'une rupture homolytique de la liaison carbone oxygène.

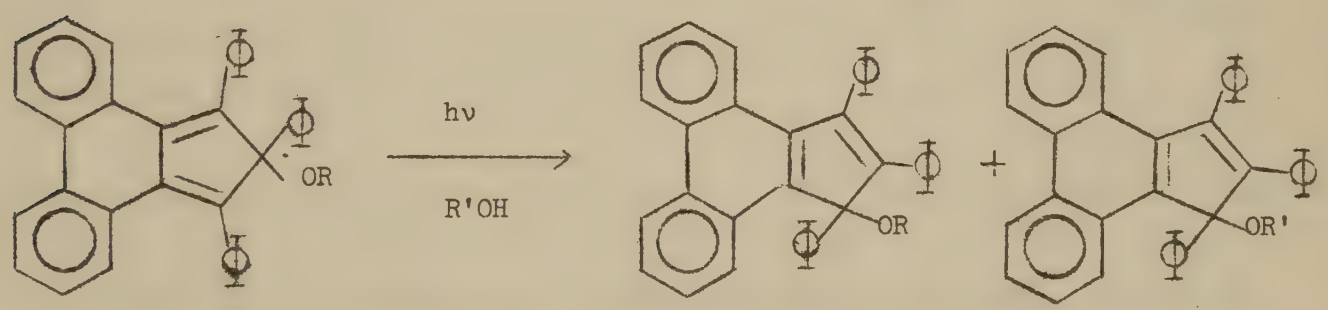
2) Hypothèse d'une rupture hétérolytique de la liaison C - O

a) Effet de solvants protiques

Nous avons observé, en irradiant (λ >410 nm) l'alcool 1a en solution non pas dans le benzène mais dans le méthanol ou l'acide acétique; qu'il se produit une accélération de la disparition de 1a . En outre, à l'isomérisation en 2a se surperposent des réactions de photosubstitution (tableau n°1 et fig. 9).

Ainsi, lors de l'irradiation du carbinol iso 1a en solution dans le méthanol (λ > 410 nm), se forme, à côté du carbinol benzo 2a (70%), l'éther méthylique 2b (7%) de ce dernier.

De même, l'emploi de l'acide acétique comme solvant, outre qu'il accélère la disparition de 1a , entraine une modification considérable de la réaction, puisqu'au lieu du carbinol 2a c'est l'acétate benzo 12 qui est obtenu (40%)



1 a/R = H	R' = CH_3 -	2a	+	2b
	R' = C_2H_5-	2a	+	2c
	R' = CH_3-C(=O)-	pas de 2a		12
b/R = CH_3	R' = CH_3-C(=O)-	2b	+	12

figure 9

Effet de solvant dissociant

L'irradiation dans l'acétonitrile, solvant dissociant (ε élevé) et aprotique, provoque également une accélération de l'isomérisation iso → benzo

(la transformation est environ deux fois plus rapide dans ce solvant que dans le benzène), (tableau n°1).

Irradiation du carbinol iso 1a dans divers solvants.

Tableau n°1

Solvants (ε ; ν)	temps nécessaires à la transformation d'environ 0,100 gr de 1a	Produits benzo	
		isomère 2a	produits de substitution
benzène (2,3 ; 0)	8 à 10 h	82%	0
cumène	10 h	70%	0% de 3
méthanol (33,6 ; 1,69)	3 h	70%	7% de 2b
éthanol (25,1 ;)	7 h	70%	6% de 2c
CH_3COOH) (6,15 ; 1,74)	0,6 h	0%	40% de 12
MeOH 1% AcOH	2 h	65%	21% de 2b
CH_3CN (37,5 ; 3,84)	4 h	72%	0%

L'influence du solvant sur la photoisomérisation de l'éther iso 1b est moins grande que dans le cas de l'alcool 1a. La photoisomérisation de l'éther 1b en éther benzo 2b, en solution benzènique, est déjà très rapide (les temps d'irradiation sont environ quarante fois plus petits que ceux nécessaires à la transformation de 1a) et, il ne nous a pas été possible d'apprécier valablement les accélérations produites par l'emploi de solvants protiques. L'utilisation de solvants tels que le mélange dioxanne / eau ou l'éthanol, ne modifie pas le cours de la photoisomérisation iso ⟶ benzo des éthers. Dans ces conditions, en particulier, il ne nous a pas été

possible de mettre en évidence ni la formation de l'alcool benzo 2a, ni celle de l'éther éthylique benzo 2c. En revanche, l'irradiation (λ > 410 nm) de l'éther iso 1b dans l'acide acétique, conduit, à coté de l'ether benzo 2b (71%), à l'acétate benzo 12 (14%) (fig. 9 et tableau n°2).

Irradiation de l'éther iso 1b dans divers solvants.

Tableau n°2

solvants	temps nécessaires à la transformation d'environ 0,05 gr de 1b	Produits obtenus	
		2b	produit de substitution
benzène	environ 15 mn	81%	
cumène		81%	0% de 3
éthanol		75%	0% de 2c
acide acétique		71%	14% de 12
dioxanne/eau		81%	0% de 2a

L'ensemble de ces résultats suggère l'hypothèse selon laquelle, l'irradiation des composés 1 (iso) provoquerait la scission hétérolytique de la liaison C -O en anion hydroxyle (ou alkoxyle) et cation cyclopentadiènique 13. Ce cation pourrait :

- Soit se recombiner aux anions précédents ($\overline{CR}$) par ses sommets α ou β et conduire à l'isomérisation "iso" ⟶ "benzo"
- Soit donner lieu à des réactions de substitution par addition aux centres nucléophiles (OR'^-) présents dans le milieu. (figure 10).

Expérience n° 2 (suite).

Tableau n° 2.

Solvant	Température d'ébullition sous 0,05 gr de Hg.	Sp	Densité à 0°
Benzène		80	0,884
Chlorure de méthyle		81	0,952
Chlorure d'éthyle		82	0,921
Chlorure de méthylène		83	1,362
Chloroforme		84	1,526
Tétrachlorure de carbone		85	1,631
Sulfure de carbone		86	1,293

Le tableau n° 2 ci-dessus donne les résultats de cette seconde expérience.

Les différences de température d'ébullition sous 0,05 gr de Hg. sont suffisantes pour permettre la séparation des différents solvants par distillation fractionnée dans un appareil tel que celui décrit dans la première expérience (fig. 1).

Il faut cependant, pour obtenir une séparation complète, que la température d'ébullition du solvant le plus volatil soit inférieure à celle du solvant le moins volatil d'une quantité au moins égale à la différence de température d'ébullition des deux solvants les plus voisins.

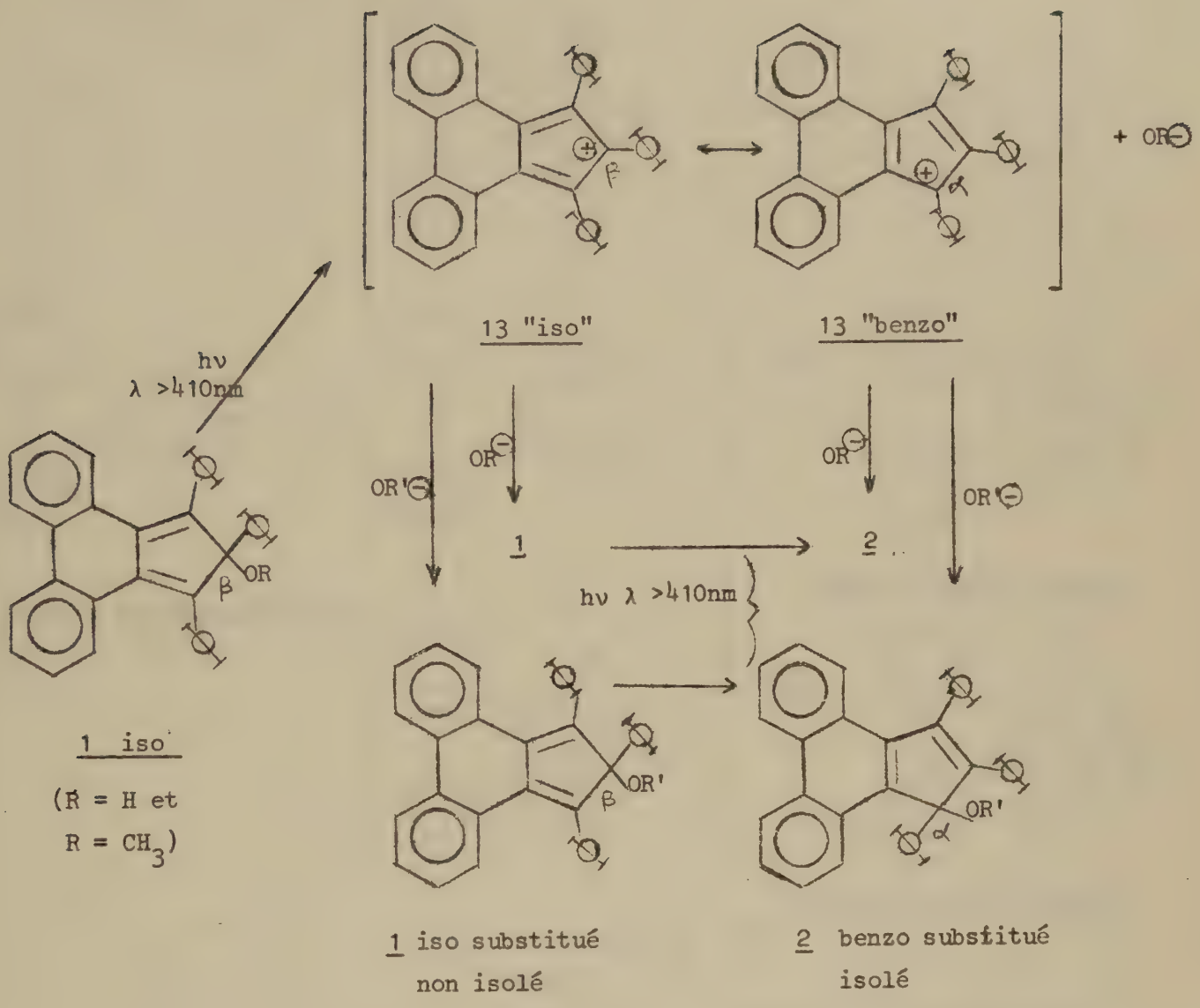


figure 10

b) Etude des effets électroniques sur l'isomérisation photochimique

Dans une telle hypothèse, la nature des substituants portés par le cycle pentadiènique doit jouer un rôle prépondérant sur la migration du groupement OR, lors de la photoisomérisation des composés "iso" en composés "benzo". En particulier, la présence de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs sur l'un des sommets α dans les composés iso implique une dissymétrie de la distribution électronique sur les carbones α du carbocation de type 14. Ceci permet d'attendre, par conséquent, une inégalité des rendements en isomères benzo de type A et de type B lors de l'irradiation de tels composés iso dissymétriques. (figure 11).

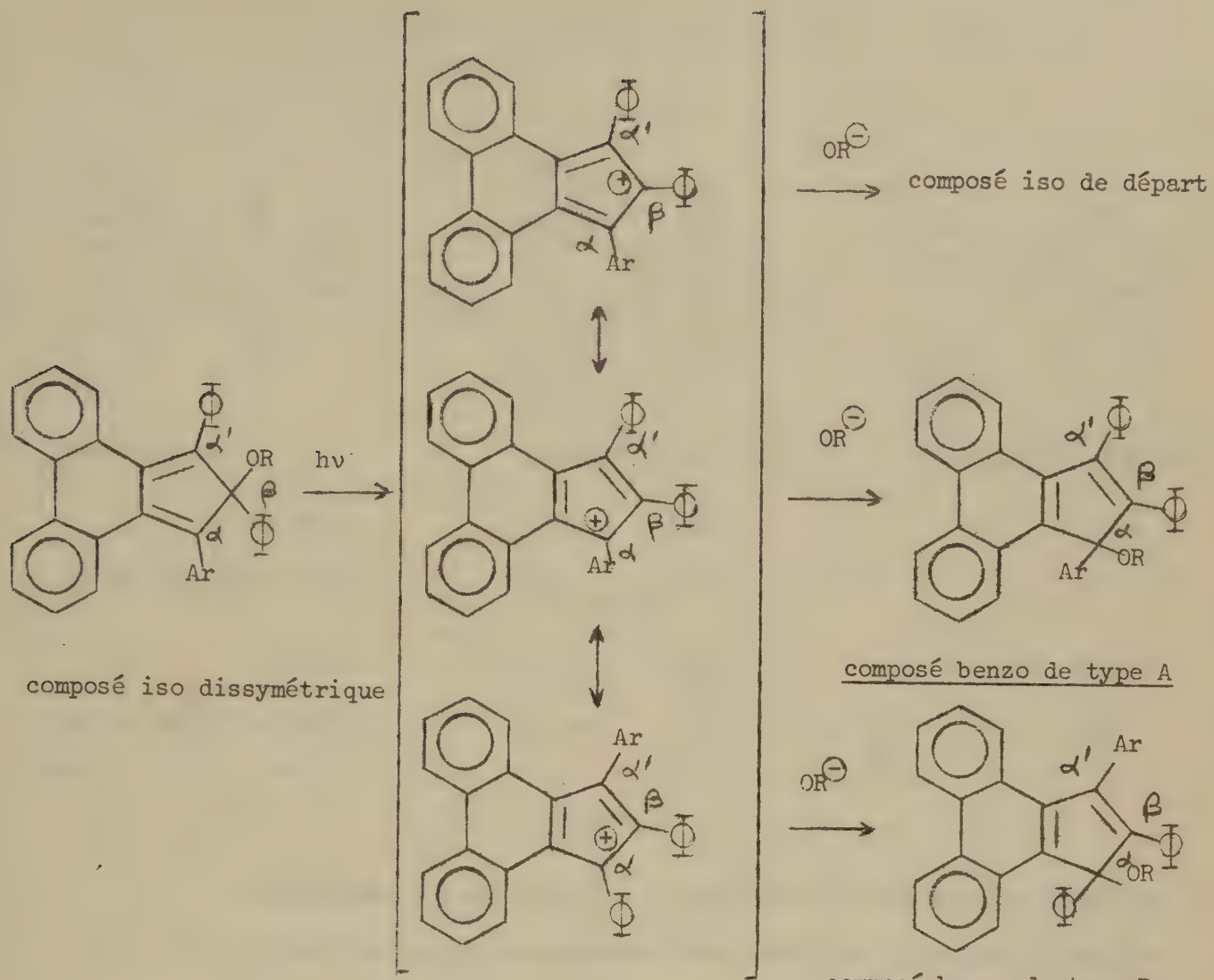


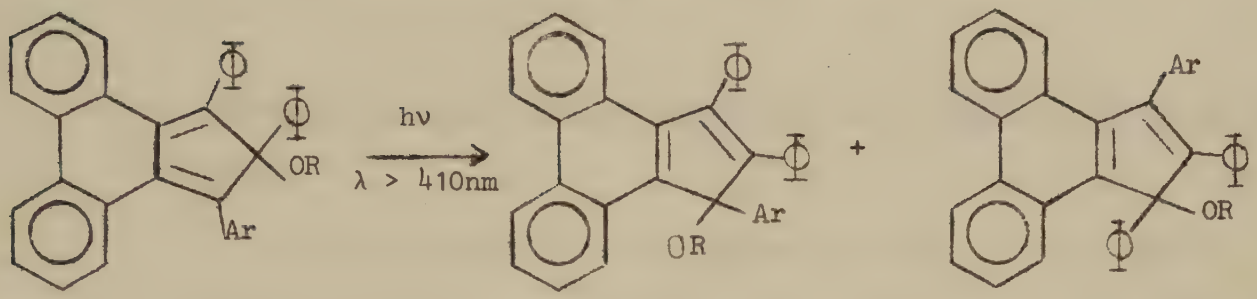
figure 11

Afin de le tester, nous avons synthétisé les composés iso dissymétriques 15 (Ar = p.anisyle ; a et b) et 16 (Ar = p. ClΦ ; a et b) qui, compte tenu de leurs caractéristiques spectroscopiques UV et Visible voisines de celles des composés 1 (a ou b), (fig 4 et 5), ont été irradiés selon les conditions déjà décrites dans le cas des composés 1 (a ou b).

On observe effectivement des effets de substituants sur la photoisomérisation puisque l'irradiation des composés "iso" 15 et 16 (a ou b) conduit respectivement :

- à un isomère unique de type benzo A : 17 (a ou b)
- à des mélanges de composés benzo de type A : 18 (a et b, environ 35%)

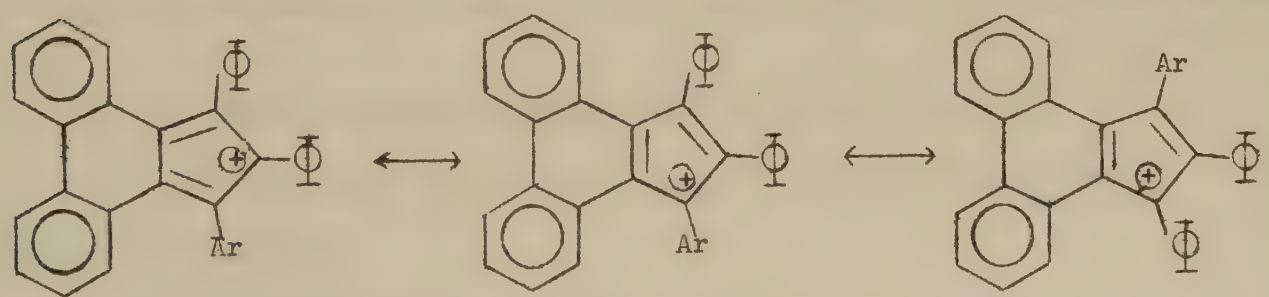
et de type B : 19 (a et b, environ 65%). (figure 12)



composés iso		composés benzo type A		composés benzo type B
15	a) R=H	17 a	100%	
Ar =p CH_3OΦ	b) R=CH_3	17 b	100%	
16	a) R=H	18 a	39%	+ 19 a 61%
Ar =p ClΦ	b) R=CH_3	18 b	32%	+ 19 b 68%

figure 12

En résumé, il apparait que l'irradiation sélective des composés iso 15 et 16 (a ou b), provoque la migration préférentielle du reste OR sur les sommets α porteurs du groupement le plus électrodonneur. Cette observation est en accord avec l'hypothèse de l'intervention du carbocation cyclopentadiènique 14 pour lequel, la forme mésomère de plus grand poids est celle où la charge positive est stabilisée par le groupement le plus électrodonneur (figure 13).



forme iso de 14	forme benzo type A de 14	forme benzo type B de 14
Ar = p CH_3OΦ	poids de A	» poids de B
Ar = p ClΦ	poids de A	< poids de B

figure 13

A ce titre, l'effet d'un groupement p. anisyle se révèle en valeur absolue plus important que celui du groupement p. chloro phényle, ce qui est un accord avec les valeurs des σ de Hammet des groupements p. méthoxyle et p. chloro (-0,27 et + 0,22).

c) Influence des effets électroniques sur la réversibilité de l'isomérisation.

Les effets directeurs des groupements portés par les sommets α apparaissent également lorsque les composés benzo de type A : 17a et 18a sont eux mêmes irradiés. Ces composés benzo qui présentent des caractéristiques spectroscopiques UV voisines de celles du carbinol benzo 2a (fig. 14) ont été irradiés comme celui-ci au travers du filtre passe-bande VUV4 SOVIREL.

Dans ces conditions, l'irradiation de l'alcool anisylé benzo 17a conduit à un photoéquilibre benzo $\rightleftharpoons$ iso [15 a (28%), 17a (32%)] sans que l'on trouve trace de l'isomère benzo de type B. Par contre, l'irradiation du carbinol chloré 18a donne lieu à un photoéquilibre entre les deux formes benzo A et B et la forme iso : 18a $\rightleftharpoons$ 19a $\rightleftharpoons$ 16a.

Comme il a déjà été mentionné précédemment, ces photoéquilibres sont accompagnés de lentes photodégradations des carbinols en carbures phénanthréniques . [(2),(4)] .

Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une hétérolyse de la liaison carbone-oxygène au cours de la photoisomérisation ; et nous avons, par suite, tenté de produire ce genre d'isomérisation par des voies purement chimiques.

IV Isomérisation de composés "iso" par voie chimique.

Deux types de réactions nous ont permis de réaliser les isomérisations souhaitées.

1) Isomérisations induites par l'acide acétique.

L'action à température ordinaire, et à l'obscurité, de milieux faiblement acides et peu dissociants comme la silice et l'acide acétique provoque une lente isomérisation (plusieurs mois) des carbinols iso : 1a et 8a en les isomères benzo 2a et 10a. La vitesse de transformation augmente avec la température, puisque

[illegible] l'effet d'un groupement [illegible] se révèle [illegible]

plus important que celui du groupement p. chloro [illegible], ce qui est [illegible]

valeurs des σ de [illegible] groupement [illegible]

[illegible]

c) Influence des effets [illegible] sur la réversibilité de l'isomérie

[illegible]

[illegible] $\underline{19}$ [illegible] aux

mêmes irradiations [illegible] photosp[illegible]

ques UV voisines [illegible] ont été irradiés comme

celui-ci [illegible] par [illegible]

Dans ces conditions, l'irradiation de l'[illegible] benzo $\underline{15c}$

conduit à un photoéquilibre [illegible] [illegible] (325) [illegible] que l'on

trouve trace de l'isomère [illegible]. Par contre, l'irradiation du composé

chloré $\underline{19a}$ [illegible] équilibre [illegible] les deux formes benzo A et B et la

forme [illegible]

Comme il a déjà été [illegible] précédemment, ces photoéquilibres

sont accompagnés de [illegible] photodégradations des [illegible] phénanthré-

niques [illegible]

[illegible]

de la liaison carbone [illegible] de la photo[illegible] ; [illegible]

[illegible] les voies [illegible]

[illegible] de composés [illegible] par voie [illegible]mique

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] à l'observation [illegible]

[illegible] comme le [illegible]

[illegible] $\underline{15}$ et $\underline{19}$ [illegible]

[illegible] la vitesse de transformation [illegible] le temps [illegible]

fig. 14'

CARBINOLS BENZO

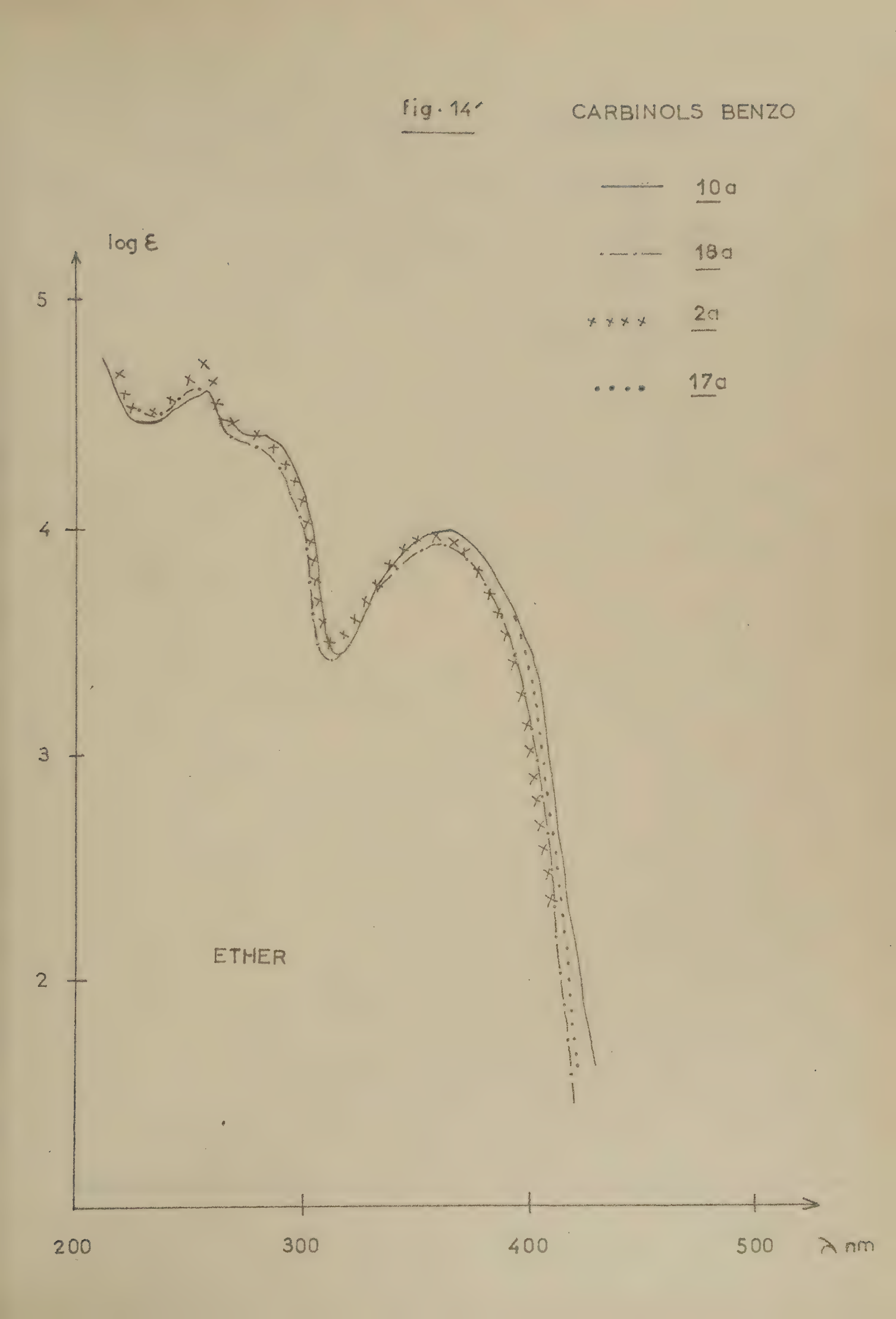
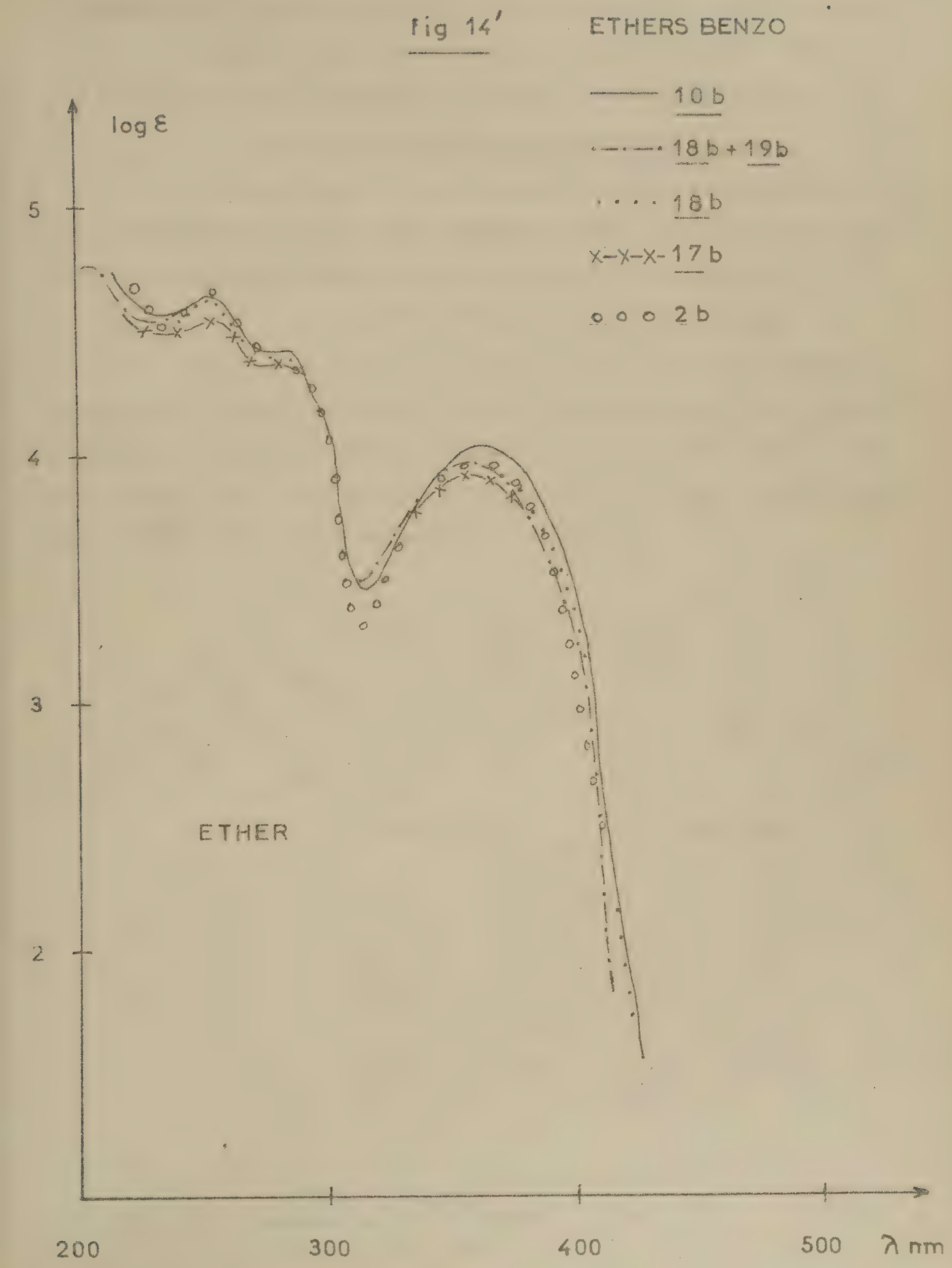


fig 14'


ETHERS BENZO
10 b
18 b + 19 b
18 b
17 b
2 b
log ε
5
4
3
2
ETHER
200
300
400
500
λ nm

le chauffage dans l'acide acétique réalise les isomérisations en quelques heures.

De même, l'isomérisation de l'éther méthylique iso 1b en éther 2b peut être réalisée par chauffage dans l'acide acétique au reflux (24heures,12%).

2) Isomérisations induites par le trifluorure de bore .

Le deuxième type de réaction employée se fonde sur la production du cation cyclopentadiènique 13, à basse température (-70°) , par le trifluorure de bore dans le chlorure de méthylène, milieu acide fort et très dissociant. (16).

a) Action de BF_3 sur les carbinols 1a et 2a

Dans ces conditions, la saturation par BF_3 de solutions refroidies du carbinol 1a provoque une intense coloration bleue qui disparaît des l'addition du méthanol. Ce traitement provoque une conversion du motif "iso" en motif "benzo" avec un taux d'environ 40%. On isole 20% du carbinol 2a et environ le même pourcentage de l'éther méthylique 2b correspondant . (figure 14).

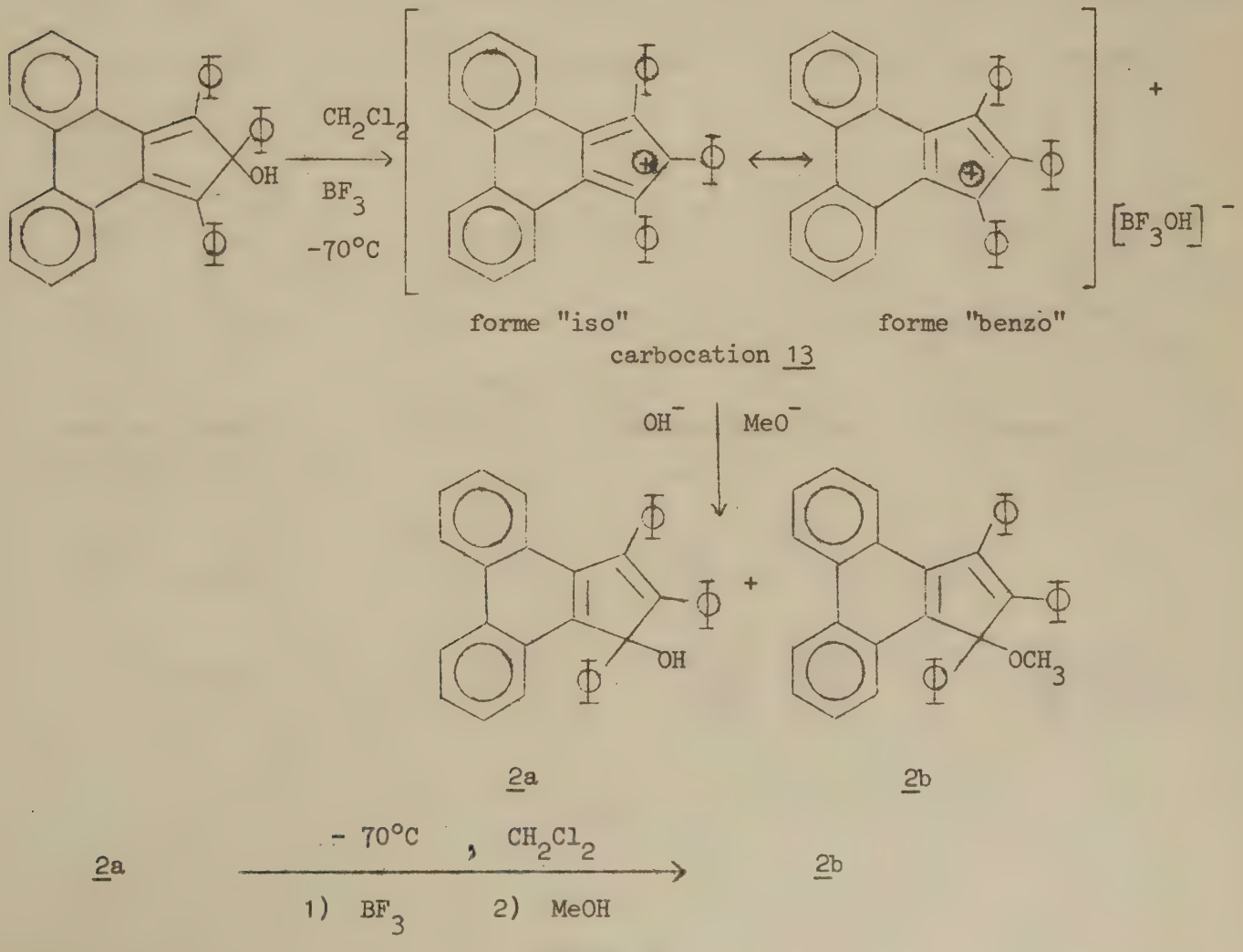


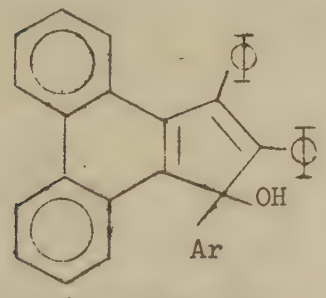
figure 14

Une réaction analogue (par action de BF_3 puis du méthanol) fournit, à partir du carbinol benzo 2a , essentiellement l'éther méthylique 2b(97%).

Le fait que la forme mésomère benzo du carbocation 13 possède apparemment un poids très supérieur à celui de la forme "iso" n'explique pas, à lui seul, l'absence des composés "iso" 1a et 1b. Cependant on peut envisager, dans l'éventualité où ces composés iso sont effectivement produits, qu'ils subissent des transformations ultérieures (isomérisation ou dégradation) dues à l'acidité du milieu.

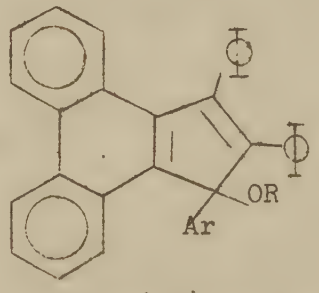
b) Action de BF_3 sur les composés "benzo" 17a et 18a.

Les résultats obtenus lors de l'action du trifluorure de bore sur les carbinols benzo 17a et 18a font apparaître les mêmes effets électroniques que ceux que l'on observait lors de la photoisomérisation des composés "iso" dissymétriques 15 et 16. On constate en effet, que la réaction avec BF_3 conduit uniquement à des isomères de type "benzo" (a et b) dans le cas de 17a. Par contre, à partir du carbinol 18a , on obtient dans les mêmes conditions, des mélanges d'isomères benzo des deux types A et B (a et b), dans lesquels les isomères de type B prédominent. (figure 15).



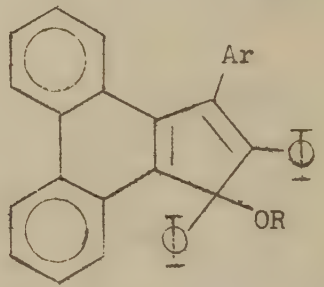
carbinol benzo de type A

1) Action de BF_3 puis
2) Action de ROH



composés benzo de type A

+



composés benzo de type B

17a Ar = $pCH_3O\Phi$	a) R = H b) R = CH_3	17a (60%) 17a (14%) + 17b (62%)				
18a Ar = $pCl\Phi$	a) R = H b) R = CH_3	[18a (30%) +[18a (30%) [18b (30%)	+	19a (70%)] 20% 19a (70%)] 22% 19b (70%)] 63%		

figure 15

DISCUSSION

A la question posée de la nature du mécanisme de la photoisomérisation des alcools ou des éthers iso 1 en alcools ou éthers benzo 2, peuvent être données quelques réponses.

En premier lieu, nous avons pu écarter l'hypothèse d'une tautomérie de valence et montrer qu'intervient au cours de l'isomérisation une coupure de la liaison carbone-oxygène. Il a été établi ensuite que cette coupure n'est pas une homolyse mais qu'elle possède un caractère ionique.

Un processus envisageable est alors celui du schéma 16:la désactivation de l'espèce excitée conduit à deux ions. Ceux-ci se recombinent par soudure en β ou α, ce qui fournit respectivement les isomères "iso" ou "benzo".

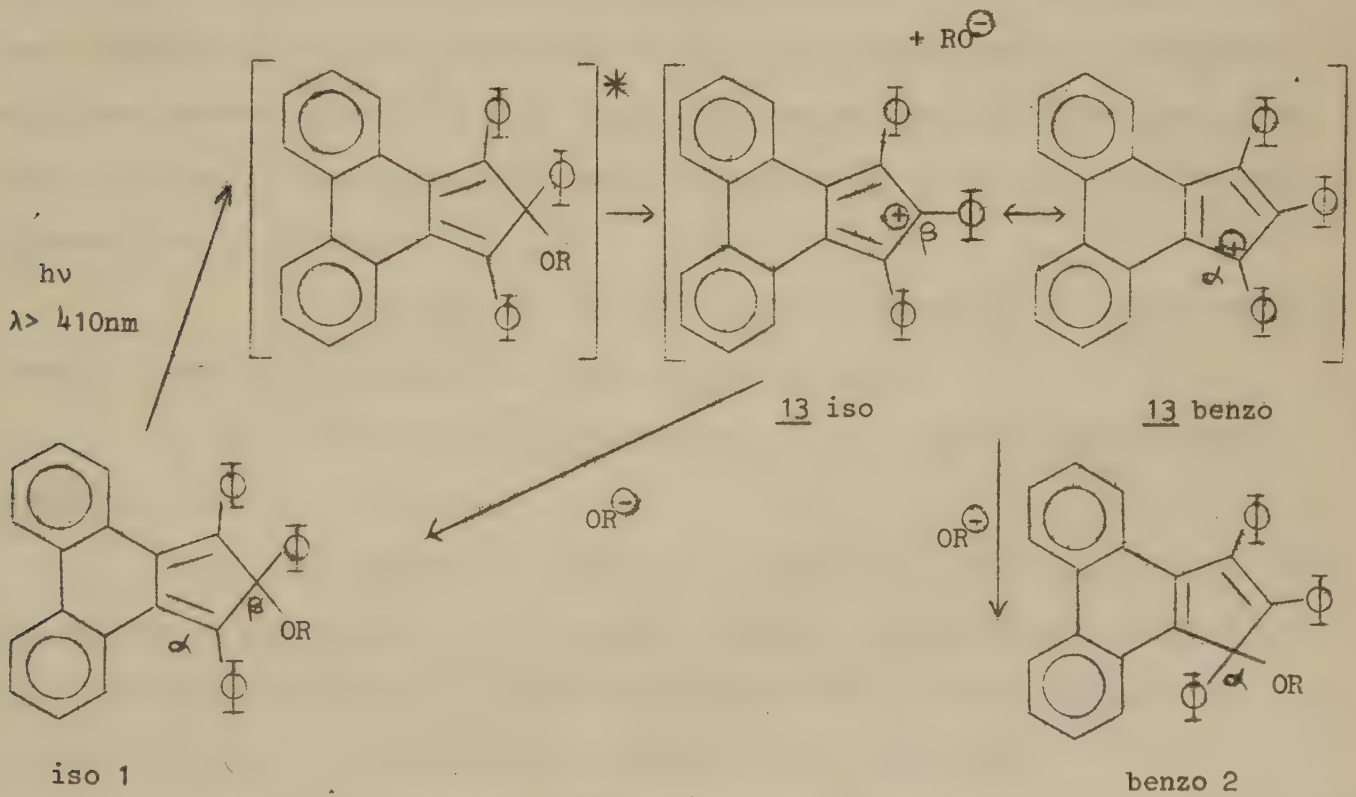


schéma 16

En faveur de cette hypothèse viennent les effets de solvant et le rôle directeur des substituants portés par les carbones α, ainsi que les analogies que l'on peut faire du comportement des cations cyclopentadiènyles 13 et 14 (Ar = $pCH_3O\Phi$ et Ar = $pCl\Phi$) produits chimiquement.

Effets de solvant

La photoisomérisation du carbinol 1a est sensiblement plus rapide dans des solvants possédant une constante diélectrique élevée comme l'acétonitrile ($\varepsilon = 39$) ou le méthanol ($\varepsilon = 33$) que dans le benzène ($\varepsilon = 2,3$). Ce résultat peut être interprété en considérant que lorsque la dissociation se produit dans le benzène, l'ion hydroxyle reste au voisinage immédiat du carbone β du cation, et que, de ce fait, la soudure se fait principalement sur ce sommet pour redonner l'alcool "iso". En revanche, lorsque le solvant a une constante diélectrique élevée, l'ion hydroxyle peut s'éloigner suffisamment et accéder aux pôles α du cation pour aboutir finalement à l'alcool benzo.

Lorsque l'irradiation du carbinol 1a est effectuée en milieu protique et peu dissociant comme l'acide acétique ($\varepsilon = 6,15$), on note également une accélération de la transformation du motif iso en motif benzo (la conversion est alors environ quinze fois plus rapide que dans le benzène). On obtient, cette fois, non plus le carbinol benzo 2a mais son acétate 12. Le rôle d'un tel solvant apparaît donc comme double :

- d'une part l'acide acétique, par solvatation de l'anion hydroxyle, favorise la dissociation des ions formés photochimiquement.

- d'autre part, en réagissant sur le cation cyclopentadiènyle, il conduit à l'acétate benzo 12

Une réaction analogue du solvant sur le cation 13, bien que moins importante que précedemment, est également observée lorqu'on irradie le carbinol 1a en solution dans le méthanol, solvant moins protique que l'acide acétique. (On obtient cette fois 7% d'un produit de substitution : l'éther 2b)

Ces effets se révèlent beaucoup moins nets dans le cas de l'éther 1b. La vitesse de photoisomérisation en l'éther benzo 2b est déjà très grande dans le benzène, et il est difficile d'apprécier l'effet d'accélération de solvants comme le méthanol ou l'acide acétique. De plus, on n'observe pas de photosubstitution quand le solvant est l'éthanol, et seulement une photosubstitution partielle quand le solvant est l'acide acétique. Une telle différence de comportement entre les alcools et les éthers peut être attribuée au fait que l'anion méthoxyle est plus

volumineux et plus nucléophile que l'anion hydroxyle. Etant plus volumineux, il se trouve plus éloigné du pôle β du cation cyclopentadiènyle qui est lui-même très encombré. Etant plus nucléophile il se recombine plus vite à ce cation. L'ensemble de ces deux facteurs peut donc justifier d'une vitesse plus grande de la photoisomérisation chez les éthers que chez les alcools, et par conséquent d'une sensibilité moindre aux conditions de solvants.

Effets directeurs des substituants en α .

Lorsque l'on procède à l'irradiation des dérivés "iso" substitués par un groupement électrodonneur sur un sommet α, tel qu'un p anisyle, la photomigration du reste O-R est orientée sélectivement vers ce sommet. En revanche, lorqu'est présent sur un sommet α un groupe p chlorophényle électroattracteur, la migration se partage entre les deux sommets α, la préférence étant donnée à celui des deux sommets qui porte le groupe le moins électroattracteur, c'est à dire ici le phényle.

Ces résultats sont aisément interprétables dans l'hypothèse selon laquelle, l'irradiation des alcools ou éther iso produirait la scission hétérolytique de la liaison carbone-oxygène.

En effet, entre les formes mésomères de type benzo du cation cyclopentadiènyle 14 [Ar = pCH_3O ⊕ ou pCl ⊕] celle qui jouit de plus grand poids est celle où la charge positive est placée sur le sommet α substitué par le reste le plus électrodonneur. C'est donc vers ce sommet que doit se produire préférentiellement la migration des groupements OR.

Isomérisation iso ⟶ benzo en milieu acide

L'action de milieux acides faible non dissociants comme la silice ou l'acide acétique provoque également l'isomérisation des alcools iso en alcools benzo

Sans que l'on puisse pour l'instant proposer un mécanisme pour ces réactions, il est cependant certain qu'elles ne font pas intervenir les mêmes intermédiaires que la transformation photochimique.

En effet, l'irradiation de l'alcool iso 1a conduit uniquement à l'acétate benzo 12 lorsque le solvant est l'acide acétique, alors que le chauffage de 1a dans le même solvant ne provoque que l'isomérisation en l'alcool benzo 2a

L'attaque nucléophile du méthanol sur le cation cyclopentadiènyle 13, à basse température conduit à l'éther benzo 2b

Cette même réaction, opérée sur les cations 14 (Ar = $pCH_3O\Phi$ et Ar = $pCl\Phi$) conduit respectivement à l'éther benzo 17b et au mélange des deux éthers [18b (30%) + 19b (70%)]

La similitude des résultats obtenus dans ces réactions, et dans les photoisomérisations des alcools et éthers iso 15 et 16 (a et b), plaide en faveur du mécanisme ionique proposé pour la photoconversion iso ⇌ benzo.

Ces résultats établissent en outre les formes mésomères benzo des cations cyclopentadièniques 14, pèsent beaucoup plus que les autres, et, en particulier, que la forme iso. La même orientation est d'ailleurs observée lors de l'acétylation en milieu sulfurique (chapitre II) et de la chloruration par le chlorure de thionyle (2) de l'alcool iso 1a qui conduisent respectivement à l'acétate benzo 12 et au chlorure benzo 24 (figure 17). Ces deux réactions sont en effet connues pour procéder d'une hétérolyse de la liaison carbone-oxygène [(23),(24)].

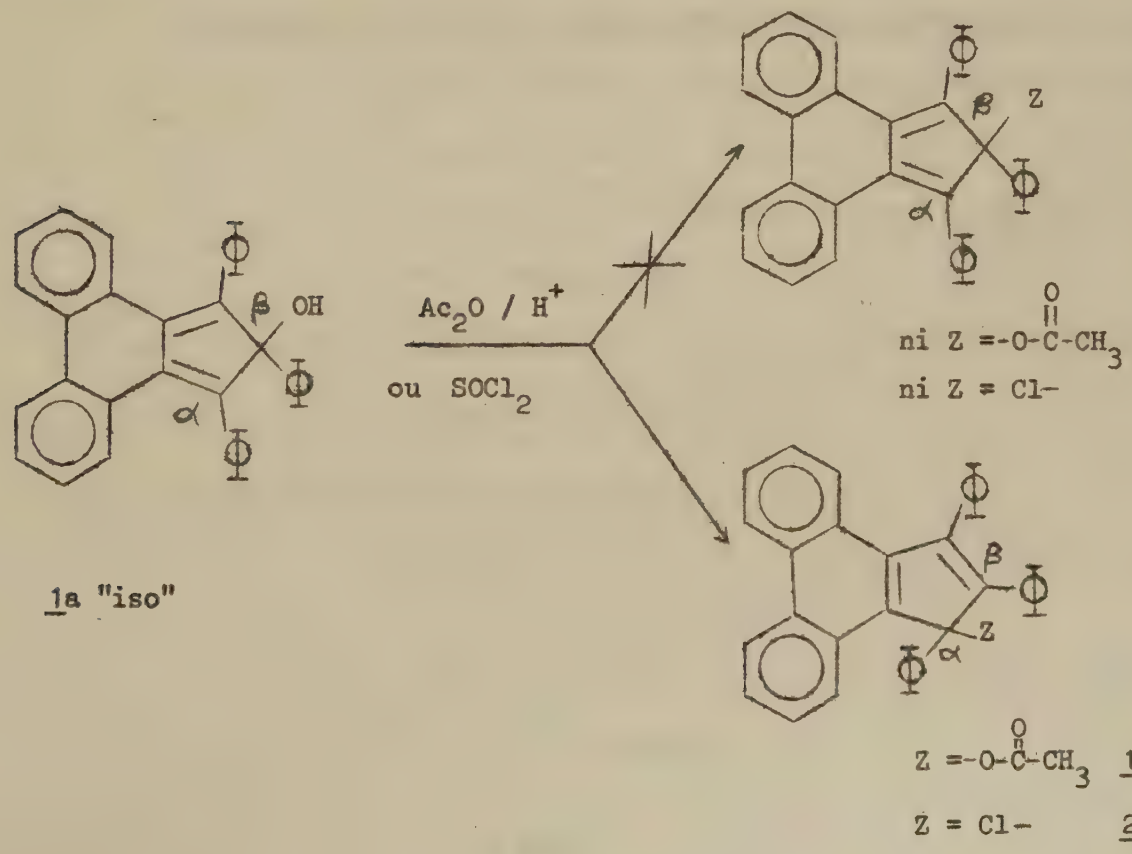


figure 17

Partie expérimentale du chapitre I

I Synthèse des cyclopentadiènols de types "iso" et "benzo A". (R = H) et de leurs éthers ($R = CH_3$)

a) Synthèse des composés "iso" : 1, 8, 15 et 16(a et b) (figure 15)

1) synthèse des phènecyclones 20b et 20c

2) arylation des phènecyclones 20 (a, b et c)

préparation des carbinols "iso" (tableau n°3)

3) préparation des éthers méthyliques "iso" 1b,8b,15b et 16b (tableau n°4)

b) Synthèse des composés de type" benzo "

1) synthèse des carbinols "benzo A' 2a,9a,17a et 18a (figure 16 et tableau n°5)

2) éthers méthyliques 2b,10b,17b et 18b (figure 16 et tableau n°6)

II Irradiation des dérivés biphènylène triaryl cyclopentadièniques

1) méthode générale d'isomérisation des composés "iso" 1,8, 15 et 16 (a et b) (tableau n°7)

2) irradiation des carbinols "benzo" 2a,10a,17a et 18a (tableau n°8)

3) irradiation des composés 1 (a ou b) en solution dans divers solvants (tableau n°9)

III Isomérisations par voie chimique

1) chauffage au reflux de l'acide acétique des composés iso : 1a,8a et 1b (tableau n° 10)

2) action du trifluorure de bore sur divers cyclopentadiènols (tableau n° 11)

PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE I

I Synthèse des cyclopentadiènols de types "iso" et "benzo A" (R = H) et de leurs ethers (R = CH_3).

A) Synthèse des composés "iso" : 1,8,15 et 16 (a et b)-

La synthèse des carbinols iso qui, excepté 1a [(1),(2)] n'étaient pas connus, a été effectuée par action des aryllithiums Ar_2li convenables sur les phénecyclones 20 (a,b et c). Les phènecyclones 20b et 20c qui sont nouvelles se préparent comme la phènecyclone symétrique 20a (17) par condensation en milieu basique de la phènanthrènequinone 21 sur les dibenzylcétones respectives : 22b (18), 22c (19) et 22a . Les éthers méthyliques "iso" ont été synthétisés par synthèse de Williamson à partir des carbinols "iso" correspondants. (figure 15).

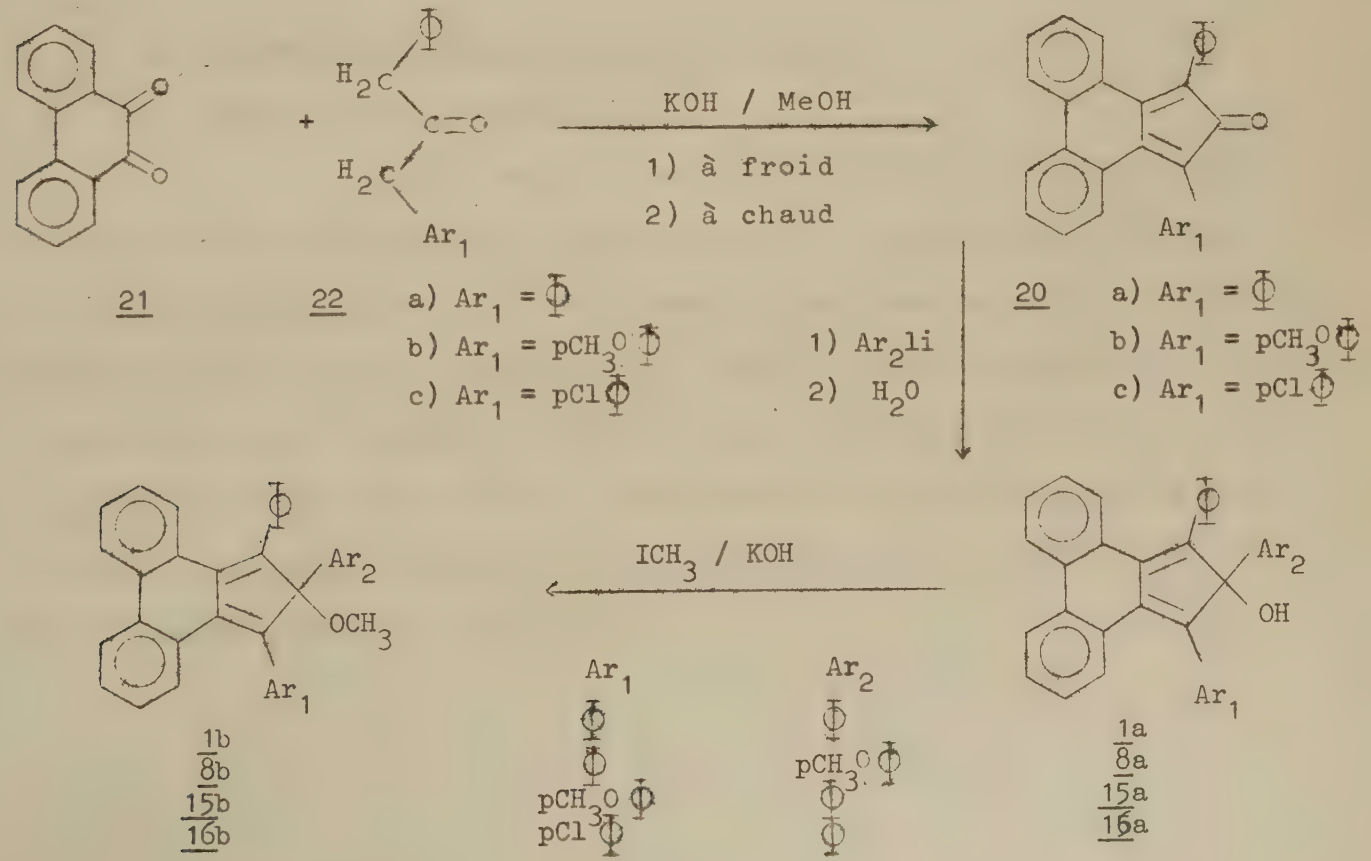


figure 15

1) Synthèse des phènecyclones 20b et 20c.

Synthèse de 20b 1,220gr de (4' méthoxyphényl)-1, phényl 3 propanone 2 22b et 1,040gr de phénanthrènequinone 21 sont mélangés par agitation mécanique dans 30cm^3 de méthanol à température ordinaire. On ajoute goutte à goutte une solution de potasse méthylique (250mg de KOH dans 25cm^3 de MeOH) jusqu'à dissolution complète de la quinone. La solution noire est alors chauffée à 60° et l'addition du reste de potasse méthylique est poursuivie lentement (environ 1h). Des cristaux noirs apparaissent sur les parois du récipient, l'agitation est prolongée une $^1/_2$ heure, puis le mélange est filtré sur fritté après refroidissement. Les cristaux sont abondamment lavés au méthanol puis séchés à l'air. On obtient 1gr (48%) de composé 20b F inst 243-244°C.

- spectre IR (KBr) : bande à 1695cm^{-1} (ν C = O de cyclopentadiènone)

Synthèse de 20c . En procédant de la même façon, à partir de 3,610gr de dibenzylcétone chlorée 22c et de 3,300gr de phénanthrènequinone on obtient 4,580gr (75%) du composé 20c F inst 259-260°C

- spectre IR (KBr) : bande à 1695cm^{-1} (ν C = O cyclopentadiènone).

2) Arylation des phènecyclones 20 (a,b et c)

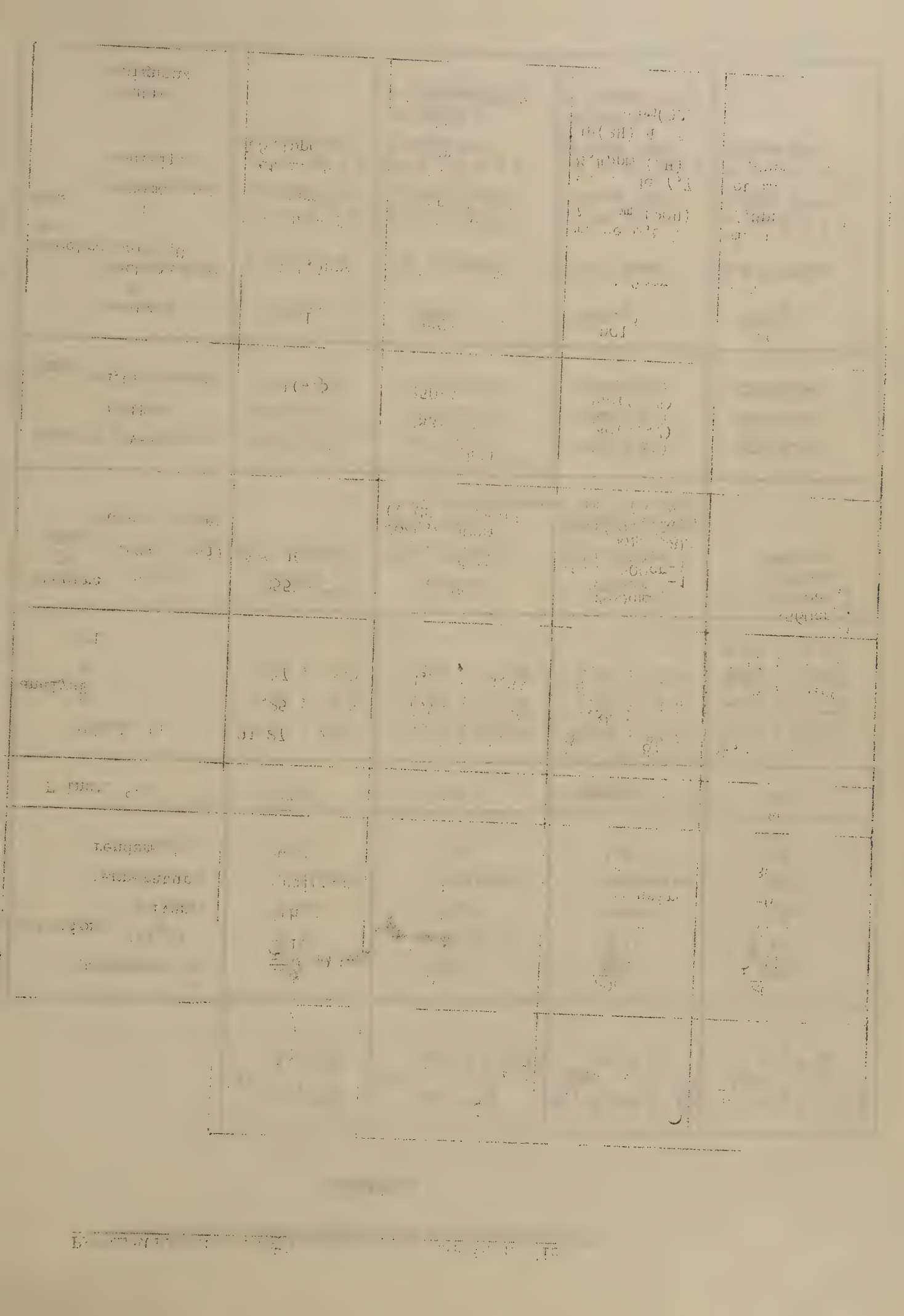
Préparation des carbinols "iso"

On fait réagir, à température ordinaire, un excès (environ 10 fois la quantité théorique) d'aryllithium Ar_2Li en solution éthérée sur une suspension de phènecyclone 20 (a et b) dans l'éther. Dans le cas de la préparation du carbinol chloré 16a , le rendement est considérablement augmenté (environ 3 fois) lorsqu'on procède à l'addition du phényllithium sur une solution refroidie (-60°) de phènecyclone 20c dans le T.H.F.. Après hydrolyse et extraction à l'éther, on recueille le mélange cristallin qui conduit après lavage abondant à l'éther et au méthanol, au carbinol "iso". (tableau 3)

Préparation et caractéristiques des carbinols "iso"

Tableau 3

	1a Ar_1 = Φ, Ar_2 = Φ	8a Ar_1 = Φ, Ar_2 = p CH_3Φ	15a Ar_1 = pCH_3OΦ, Ar_2 = Φ	16a Ar_1 = p ClΦ, Ar_2 = Φ
obtention phènecyclone	20a	20a	20b	20c
Ar_2li	Φ li	p.CH_3Φ li	Φ li	Φ li
solvant	éther	éther	éther	T.H.F.
température	ordinaire	ordinaire	ordinaire	-60°C
rendement	42%	53%	40%	30%
F inst °C	275	309	227-230	180
analyse C%cal, tr	91,27 ; 91,1	91,11 ; 91,08	88,13 ; 87,8	84,91 ; 84,91
H	5,25 ; 5,4	5,52 ; 5,46	5,34 ; 5,4	4,67 ; 4,73
O	3,47 ; 3,8	3,37 ; 3,53	6,52 ; 6,7	3,25 ; 3,28
Cl				7,17 ; 7,08
spectre IR (KBr) ν(OH)	3555cm^{-1}	3550cm^{-1}	3560cm^{-1}	3560cm^{-1} 3300cm^{-1}
ν(C=C conj)	1630,1600cm^{-1}	1630,1595cm^{-1}	1610,1600cm^{-1}	1600cm^{-1}
autres bandes		2820,2850cm^{-1} (ν CH aliphatiques)	2960,2940,2840 cm^{-1} (ν OMe)	
spectre UV-Visible (éther) λ_{max} nm,(log ε max)	420(3,55) 281(4,46) 251(4,53)	420(3,42) 283(4,35) 250(4,42)	425(3,61) 280(4,47) 250(4,55)	422(3,61) 282(4,45) 250(4,54)
spectre de RMN solvant	$CDCl_3$	DMSO	$CDCl_3$	$CDCl_3$
H échangeable par D_2O	s à 1,5ppm	s à 5,75ppm	s à 1,9ppm	s à 2,03ppm
H aromatiques multiplets	m. de 6,8 à 7,9ppm (21H) et m. de 7,9 à 8,1ppm(2H)	m. de 6,8 à 7,5ppm (20H) et m. de 8,1 à 8,3ppm (2H)	m. de 6,8 à 7,6ppm (20H) et m. de 7,7 à 8,4ppm (2H)	m. de 6,7 à 7,8ppm (20H) et m. de 7,9 à 8,2ppm (2H)
autres signaux		1s(3H) à δ = 2,28ppm(CH_3)	1s(3H) à δ = 3,9ppm(OCH_3)	



3) préparation des éthers méthyliques "iso" 1b,8b,15b et 16b.

Un tube contenant le carbinol "iso" dissout dans une dizaine de cm^3 d'iodure de méthyle et de la potasse sèche broyée, est scellé sous vide. On le chauffe à 60-70°C à l'abri de la lumière pendant 3 jours. Après réaction, on reprend à l'éther, lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur $MgSO_4$ et on évapore. Le produit qui cristallise de l'éther est lavé à l'éther puis recristallisé dans le cyclohexane contenant environ 5% de benzène ; ou bien purifié par chromatographie préparative sur couche mince de silice (silice Merck GF 254 épaisseur 1mm). (fig. 15 et tableau n°4)

B) Synthèse des composés de type benzo

1) Synthèse des carbinols "benzo A" 2a,9a,17a et 18a

La cétone cyclopentènophènanthrènique 23 [(20),(21)] nous a permis d'accéder aux carbinols de type "benzo A" par réaction avec les organométalliques (Ar_1MgX ou Ar_1li) convenables, en procédant comme dans le cas des phènecyclones 20 (fig. 16 et tableau 5)

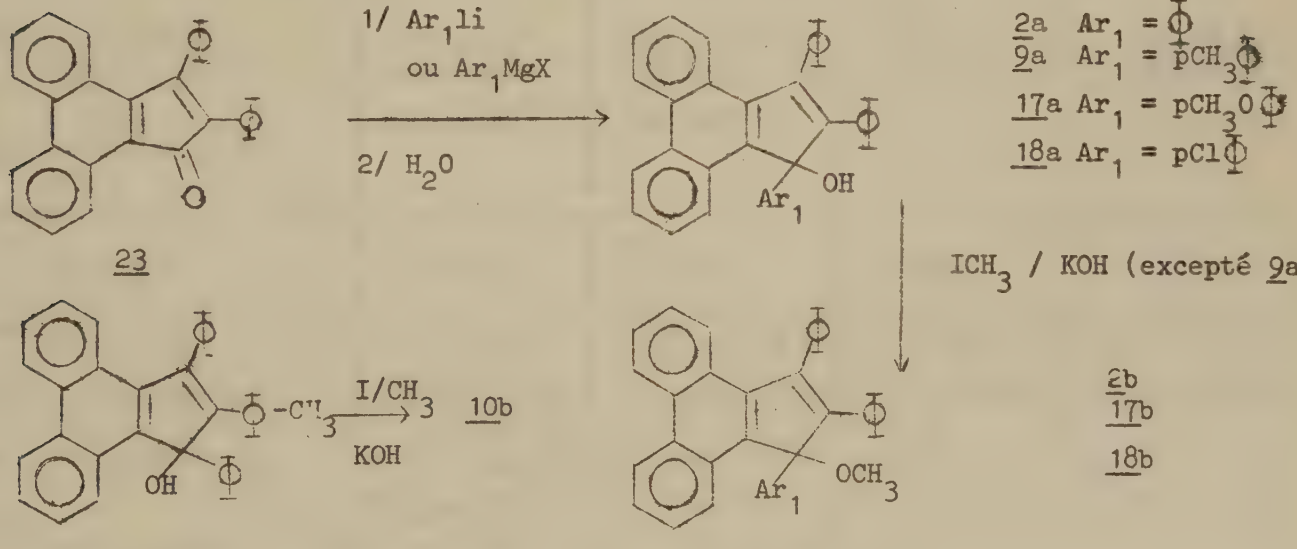


figure 16

2) éthers méthyliques 2b,10b,17b et 18b

Comme leurs isomères iso, ils sont préparés par synthèse de Williamson, en chauffant les carbinols benzo correspondants 2a,10a,17a et 18a au reflux de l'iodure de méthyle en présence de potasse sèche broyée (environ 2 à 3h). (fig. 16 et tableau 6)

Préparation et caractéristiques des éthers méthyliques "iso".

Tableau n°4

	1b Ar_1 = Φ, Ar_2 = Φ	8b Ar_1 = Φ, Ar_2 = pCH$_3$Φ	15b Ar_1 = pCH$_3$OΦ, Ar_2 = Φ	16b Ar_1 = pClΦ, Ar_2 = Φ
rendement	70%	65%	40%	54%
F inst	210-212°C	240°C	204-205°C	225-227°C
analyse C% cal, tr	91,11 ; 91,21	90,95 ; 90,73	spectre de masse M = 504	84,94 ; 84,70
analyse H	5,52 ; 5,54	5,73 ; 5,74		4,94 ; 5,03
analyse O	3,37 ; 3,57	3,27 ; 3,55		3,13 ; 3,42
analyse Cl				6,96 ; 6,85
spectre IR (KBr) ν (OCH$_3$) et ν (CH aliph.)	2960,2820cm^{-1}	2960,2920 2860,2820cm^{-1}	2960,2940 2920,2820cm^{-1}	2940,2920 2820cm^{-1}
spectre IR (KBr) ν C=C conj	1600cm^{-1}	1595cm^{-1}	1600cm^{-1}	1595cm^{-1}
spectre UV-Visible éther λ_{max} nm (log ε $_{max}$)	425(3,6) 289(4,45) 250(4,56)	425(3,61) 285(4,5) 250(4,54)	427(3,64) 284(4,4)	425(3,60) 290(4,42) 250(4,56)
δ OCH$_3$	3,4ppm	3,4ppm	3,4ppm	3,34ppm
spectre de RMN (CDCl$_3$) H aromatique multiplets	m. de 6,8 à 7,7ppm (21H) et m. de 7,9 à 8,1ppm (2H)	m. de 6,7 à 7,7ppm (20H) et m. de 7,9 à 8,2ppm (2H)	m. de 6,65 à 7,7ppm (20H) et m. de 7,85 à 8,15ppm (2H)	m. de 6,7 à 7,7ppm (20H) et m. de 7,8 à 8,15ppm (2H)
autres signaux		1s(3H) à δ = 2,28ppm (CH$_3$)	1s(3H) à δ = 3,76ppm (pCH$_3$OΦ)	

Préparation et caractéristiques des carbinols "benzo A"

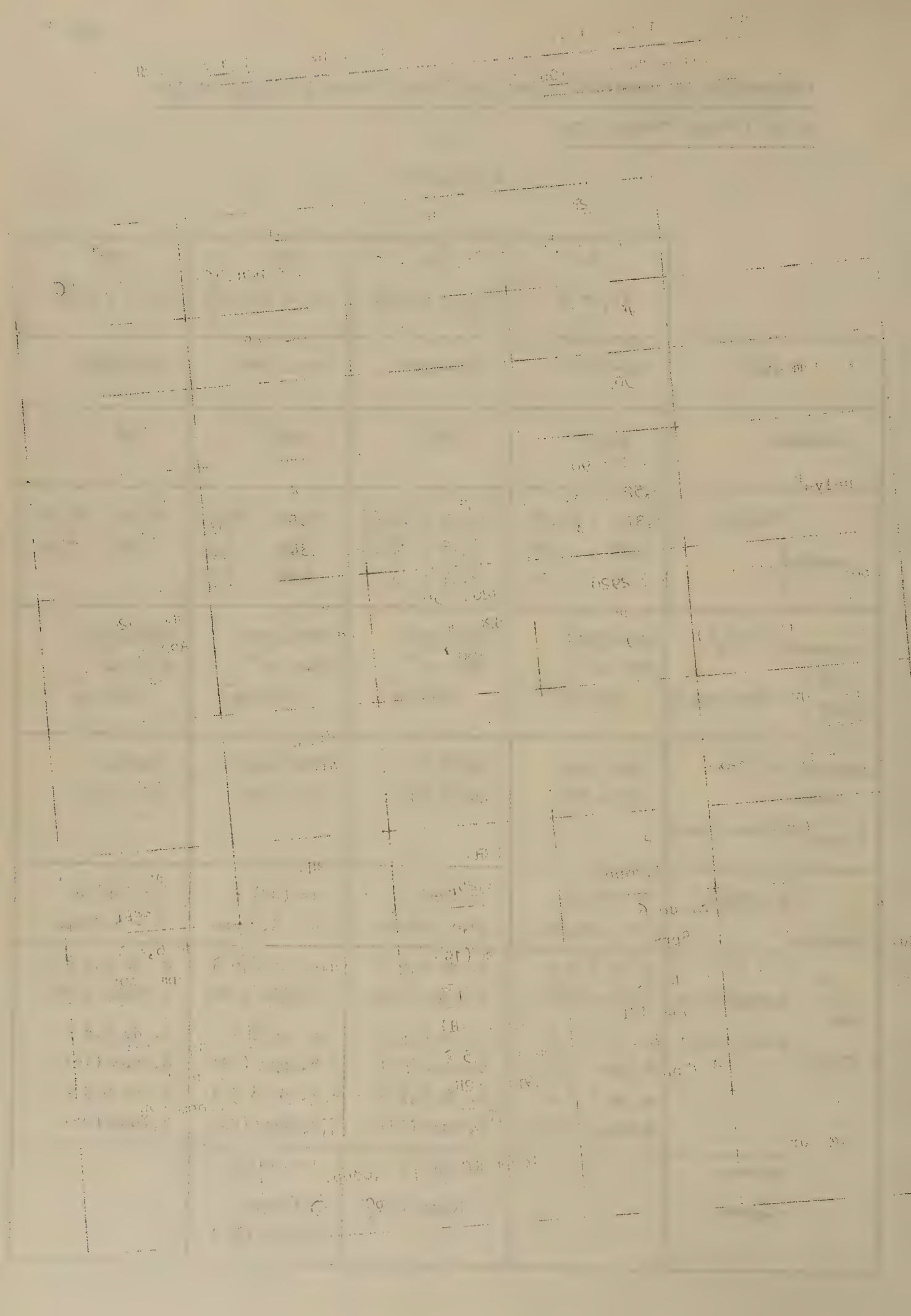
Tableau n°5

	2a Ar_1 =	9a Ar_1 = pCH_3	17a Ar_1 = pCH_3O	18a Ar_1 = pCl
obtention organo métallique	li	pCH_3 li	pCH_3O li	pCl MgBr
rendement	55%	85%	70%	35%
F inst	238-240°C 215-220°C Solvate éther	220-222°C	216°C	245-248°C
analyse C calc,tr	91,27 ; 91,26	91,11 ; 91,20	88,13 ; 88,20	84,91 ; 84,96
analyse H	5,25 ; 5,44	5,52 ; 5,52	5,34 ; 5,50	4,67 ; 4,60
analyse O	3,47 ; 3,37	3,37 ; 3,28	6,52 ; 6,30	3,25 ; 3,5
analyse Cl				7,16 ; 7,04
spectre IR (KBr) ν (OH)	3540cm^{-1}	3560cm^{-1}	3570cm^{-1}	3530,3340cm^{-1} (ν OH)
spectre IR (KBr) ν (C=C conj)	1600cm^{-1}	1600cm	1600cm^{-1}	1600cm^{-1}
spectre IR (KBr) autres bandes		2920-2850cm^{-1} (ν CH aliphatique)	2970,2930, 2840cm^{-1} (ν OMe))	
spectre UV Visible (éther) λ_{max} nm log ε max	357(3,99) 275(4,44) 256(4,75)	359(4,01) 275(4,43) 253(4,66)	358(4,01) 280(4,44) 255(4,70)	360(3,95) 270(4,41) 252(4,64)
spectre RMN $CDCl_3$ H échangeable par D_2O	2,63ppm	2,58ppm	2,6ppm	2,55ppm
spectre RMN $CDCl_3$ H de aromatiques	m. de 6,8 à 7,7ppm (20H) m. de 8 à 8,2ppm (1H) m. de 8,6 à 8,9ppm (2H)	m. de 6,8 à 7,8ppm (19H) m. de 8 à 8,3ppm (1H) m. de 8,6 à 8,9ppm (2H)	m. de 6,5 à 7,7ppm (19H) m. de 7,9 à 8,2ppm (1H) m. de 8,4 à 8,8ppm (2H)	m. de 6,9 à 7,5ppm (19H) m. de 7,6 à 7,9ppm (1H) m. de 8,1 à 8,3ppm (2H)
autres signaux		1s(3H) à δ= 2,25ppm(CH_3)	1s(3H) à δ=3,65ppm(pCH_3O	

Préparation et caractéristiques des éthers "benzo A" 2b, 17b et 18b et de l'éther "benzo" 10b.

Tableau n°6

	2b Ar_1 = Φ	10b Ar_1 = pCH_3Φ	17b Ar_1 = pCH_3OΦ	18b Ar_1 = p Cl Φ
F inst	196-198°C	226-227°C	218-220°C	279-280°C
rendement	90%	60%	65%	58%
analyse C%cal,tr	91,11 ; 90,88	90,95 ; 90,66	88,06 ; 87,92	84,94 ; 84,88
analyse H	5,52 ; 5,80	5,78 ; 6,03	5,59 ; 5,63	4,95 ; 5,04
analyse O	3,37 ; 3,35	3,27 ; 3,25	6,34 ; 6,45	
spectre IR (KBr) ν (OCH_3)	2950,2920 2820 cm^{-1}	2920,2850 2820 cm^{-1}	2950,2920 2820 cm^{-1}	2960,2920 2820 cm^{-1}
spectre IR (KBr) ν (C=C conj)	1595 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1605 cm^{-1}	1605 cm^{-1}
spectre UV éther λ_{max} nm (log ε max)	357(3,94) 255(4,67)	360(4,03) 252(4,64)	358(3,93) 254(4,56)	360(3,97) 255(4,63)
spectre RMN $CDCl_3$ δ (OCH_3)	1s (3H) à δ = 3,26ppm	1s (3H) à δ = 3,25ppm	1s (3H) à δ = 3,23ppm	1s (3H) à δ = 3,22ppm
spectre RMN $CDCl_3$ de H aromatiques multiplets	m. de 6,9 à 7,8ppm (20H) m. de 8,1 à 8,3ppm (1H) m. de 8,7 à 8,95ppm (2H)	m. de 6,8 à 7,9ppm (19H) m. de 8,1 à 8,4ppm (1H) m. de 8,5 à 8,9ppm (2H)	m. de 6,6 à 7,8ppm (19H) m. de 8 à 8,3ppm (1H) m. de 8,5 à 8,9ppm (2H)	m. de 6,8 à 7,75ppm (19H) m. de 7,8 à 8,2ppm (1H) m. de 8,5 à 8,9ppm (2H)
spectre RMN $CDCl_3$ autres signaux		1s (3H) à 2,18ppm (CH_3)	1s (3H) à 3,68ppm (pCH_3O Φ)	



II Irradiation des dérivés biphènylène triaryl-cyclopentadièniques.

1) Méthode générale d'isomérisation des composés "iso" 1,8,15 et 16 (a et b)

La solution du produit à irradier est versée dans une fiole à faces planes en pyrex et désoxygénée par barbottage d'azote pendant 1/2heure. La fiole est ensuite bouchée et placée dans une cuve refroidie par circulation d'eau et munie d'une fenètre de verre. Dans cette cuve sont également placés les filtres minéraux.

Les spectres d'absorption UV Visible qui sont très voisins aussi bien pour les carbinols 1,8,15 et 16 que pour leurs éthers permettent d'irradier tous ces composés dans les mêmes conditions (emploi de la même source lumineuse et des mêmes filtres).

Filtres employés ① solution aqueuse de nitrite de potassium (120gr dans 350cm^3, épaisseur : 3cm) ② Solution diluée de sulfate de nickel de concentration telle que la densité optique soit de 2 à 410nm; (et par suite inférieure à1 à 436nm). Ce dernier filtre n'est pas utilisé dans le cas d'irradiations de courtes durées (isomérisations des éthers 1b,8b,15b et 16b). (figure 1)

Toutes ces irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe à arc de mercure haute pression, à faisceau dirigé, type SP 500 Philips. (tableau n°7)

Action de ICH_3/KOH sur un mélange de carbinols 18a + 19a d'origine photochimique.

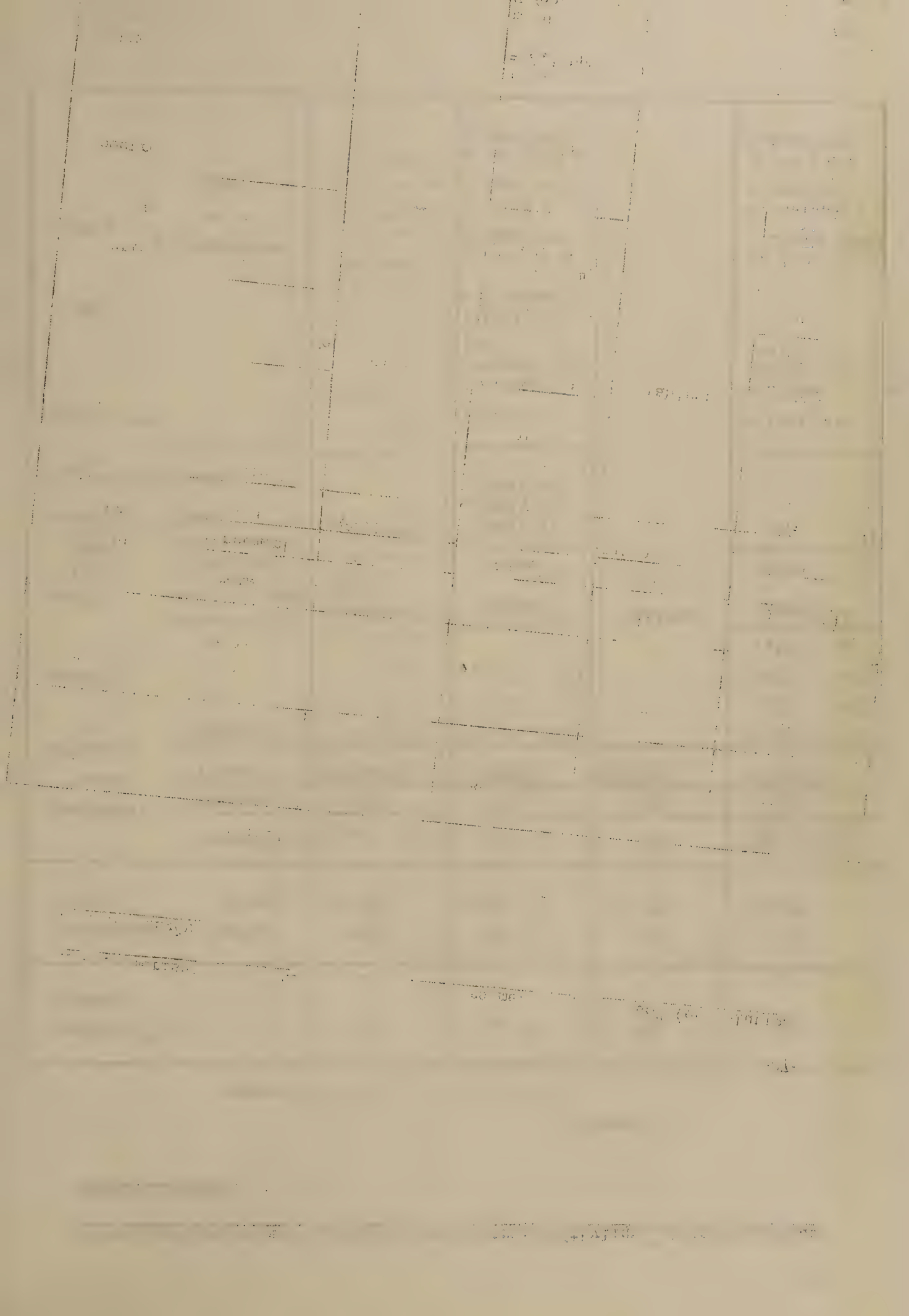
0,057gr d'un mélange de carbinols 18a + 19a(provenant de l'isomérisation de 16a) en solution dans10cm^3 d'iodure de méthyle sont chauffés au reflux de ce solvant en présence de potasse sèche broyée. Après réaction (2h) la solution est reprise à l'éther, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur

Photoisomérisation des alcools et des éthers méthyliques "iso" (en solution dans le benzène).

Tableau n°7

carbinols "iso" | éthers "iso"

composés "iso" a puis b		1a	8a	15a	16a	1b	8b	15b	16b
irradiation SP 500	durée	10h	8h	10h	10h	1mn	2mn	1mn 30sec	2mn
	filtres	①+②	①+②	①+②	①+②	①	①	①	①
composé(s) "benzo" obtenu(s)	ismomère(s)	2a	10a	17a	(18a 39% + 19a 61%)	2b	10b	17b	(18b 32% + 19b 68%)
	rendement	82%	94%	79%	70%	81%	95%	89%	92%
	F inst	238-240°C	228-230°C	212-215°C	198-200°C	196-198°C	226-227°C	218-220°C	232-234°C
analyse	C%calc,tr		91,11 ; 90,9		84,91 ; 84,87				84,94 ; 84,70
	H		5,52 ; 5,4		4,67 ; 4,78				4,95 ; 5,08
	O		3,37 ; 3,7		3,25 ; 3,45				3,14 ; 3,12
	Cl				7,16 ; 6,9				6,96 ; 7,10
spectre IR (KBr)	νOH ou νOMe	tableau n°5	3550cm^{-1}	tableau n°5	3560cm^{-1}	tableau n° 6	tableau n° 6	tableau n° 6	2940,2920 2820cm^{-1}
	ν(C=C conj)		1595cm^{-1}		1600cm^{-1}				1605cm^{-1}
spectre UV (éther) λ_{max} nm (log ε max)			360(4,0) 280(4,44) 268(4,62)		350				358(3,98) 253(4,65)
spectre de RMN (CDCl$_3$)			1s(1H) à δ = 2,62ppm échang. D_2O (OH)		1s(1H) à δ = 2,6ppm échang. D_2O (OH)				1s(3H) à δ = 3,22ppm(OCH_3)
			1s(3H) à δ = 2,18ppm(CH_3)						
	H aromatiques m δppm		m. de 6,8 à 7,6ppm(19H)		m. de 6,7 à 7,75ppm (19H)				m. de 6,7 à 7,8ppm(19H)
			m. de 8 à 8,2ppm(1H)		m. de 7,95 à 8,3ppm(1H)				m. de 7,9 à 8,4ppm(1H)
			m. de 8,15 à 8,4ppm(2H)		m. de 8,6 à 8,9ppm(2H)				m. de 8,5 à 8,9ppm(2H)



$MgSO_4$ puis concentrée. On obtient 0,033gr (56%) d'un mélange de 18b + 19b F. 238°C Ce mélange possède des spectres IR et de RMN identiques à ceux du mélange d'origine photochimique.

Par séparation chromatographique sur couche mince de silice(silice Merck, épaisseur ; 1mn, plaque de 20 × 40 cm utilisée dans la plus grande largeur, élution en continu pendant 5 jours dans le cyclohexane enrichi jusqu'à 5% de benzène) nous avons pu déterminer la composition de ce mélange :

- bande inférieure 19b F inst 243-244°C (68%)

  spectre IR (KBr) bandes à 2980,2920,2820cm^{-1} (ν OCH_3)

  bande à 1600cm^{-1} (ν C=C conj)

- bande supérieure 18b F inst 278°C (32%). Ce produit est identique à celui obtenu par synthèse de Williamson à partir du carbinol iso correspondant: 18a

2) Irradiation des carbinols "benzo" 2a,10a,17a et 18a

La réversibilité de la réaction de photoisomérisation "iso" ⟶ "benzo" peut être mise en évidence par des conditions d'irradiation (filtre passe bande de type SOVIREL VUV 4) où les carbinols "benzo" absorbent plus de lumière que leurs isomères "iso". Tableau n°8

Irradiation des carbinols "benzo". Tableau n°8

		2A	2a	10a	17a	18a
solvant		benzène	cumène	benzène	benzène	benzène
temps d'irradiation (filtre VUV 4)③		12mn	12mn	30mn	30mn	30mn
composés obtenus	"iso"	1a 32%	1a 28%	8a 21%	15a 28%	16a 30%
	"benzo"	2a 40%	2a 40%		17a 32%	18a+19a 80%
	carbures	3 8%	3 8%		7%	8%
	résines				13% en poids	

3) Irradiation des composés 1 (a ou b) en solution dans divers solvants

On emploie les mêmes conditions d'irradiation (lampe, filtres) que dans le cas des solutions benzéniques. Tableau n°9.

Synthèse de l'éther éthylique 2c

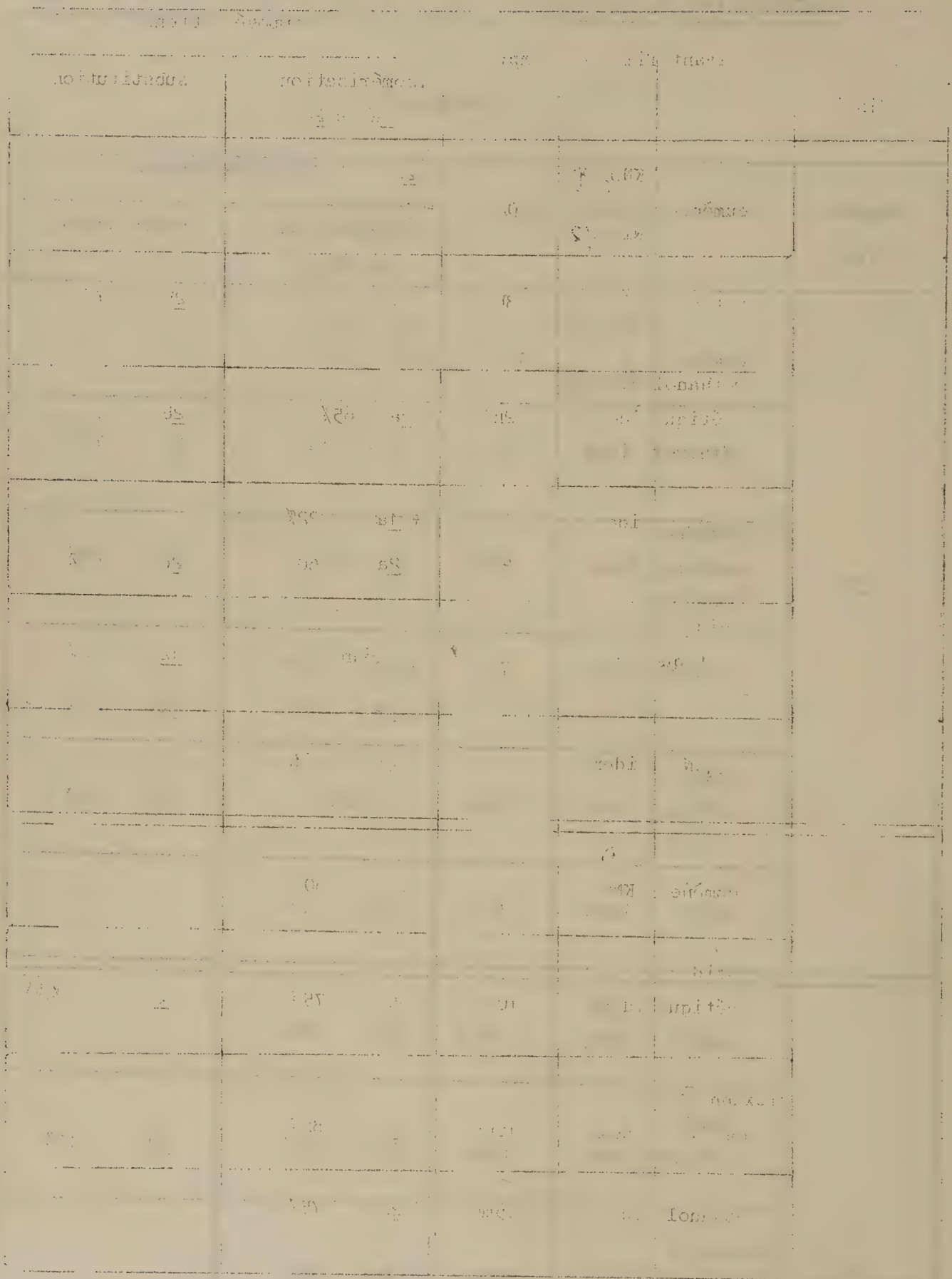
0,061gr de carbinol 2a en solution dans 5cm^3 de C_2H_5Br sont chauffés au reflux du solvant pendant 8heures en présence de potasse sèche broyée. La solution est extraite à l'éther, lavée à l'eau acidulée jusqu'à neutralité, séchée et concentrée. L'éther éthylique 2C est cristallisé de l'éther (0,050gr, 77%)

- analyse $C_{37}H_{28}O$, calc % : C 90,95 H 5,78 O 3,27
  tr : 90,91 5,66 3,43
- F inst 172-175°C
- spectre IR (KBr) ; bandes à 2960,2920,2890 et 2860cm^{-1} (ν CH aliphatiques)
  à 1600cm^{-1} (ν C=C conj)
- spectre UV (éther) λ_{max} nm (log ε_{max}) : 3,58(4,01) ; 253(4,64)
- spectre de RMN($CDCl_3$) triplet centré à δ = 1,15ppm(3H)
  quadruplet centré à δ = 3,4ppm(2H)
  H aromatiques : multiplets de 6,9 à 7,7ppm(20H)
  de 8 à 8,3ppm(1H)
  et de 8,5 à 8,9ppm(2H)

Irradiation des composés "iso" (a et b) dans divers solvants.

Tableau n°9

composés "iso"	solvant	filtres	temps.	composés obtenus	
				isomérisation : 2a ou 2b	substitution
1a	cumène	KNO_2 ① + $NiSO_4$ ②	10h	2a 42% + 1a 28%	
	méthanol	idem	3h	2a 71%	2b 7%
	méthanol acétique (1% CH_3COOH	idem	2h30	2a 65%	2b 21%
	éthanol	idem	7h	+ 1a 22% 2a 60%	2c 6%
	acide acétique	idem	40mn	néant	12 32%
	CH_3CN	idem	4h	2a 73%	
1b	cumène	① KNO_2	10mn	2b 80%	
	acide acétique	idem	10mn	2b 75%	12 11%
	dioxanne 6 eau 4	idem	10mn	2b 82%	
	éthanol	idem	15mn	2b 75%	



III Isomérisation par voie chimique

1) Chauffage au reflux de l'acide acétique des composés iso : 1a, 8a et 1b

Méthode générale : le composé "iso" jaune est dissout dans l'acide acétique puis chauffé vers 110-120°C, à l'obscurité, jusqu'à décoloration.(environ 2h pour les carbinols, et 24h pour l'éther 1b) La solution est alors reprise à l'éther, lavée à l'eau puis au bicarbonate jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, concentrée, puis déposée sur plaque chromatographique de silice. Les isomères "benzo" sont identifiés par point de fusion et spectre IR (tableau n°10). Le chauffage du carbinol 1a en solution dans le toluène vers 110°C, pendant deux heures, laisse ce composé inaltéré. Cette contre épreuve montre bien que seul l'acide acétique est responsable de ces isomérisations.

Isomérisation de composés "iso" au reflux de CH_3COOH

Tableau n° 10

composés "iso"	1a	8a	1b
composés "benzo" obtenus	2a 77%	10a 70%	2b 12%

2) Action du trifluorure de bore sur divers cyclopentadiènols

Méthode générale : le carbinol "iso" ou "benzo" est dissout dans une vingtaine de cm^3 de chlorure de méthylène fraichement redistillé. Cette solution est refroidie à -60°C puis saturée en BF_3 sous agitation mécanique. Une intense coloration bleue se développe rapidement, et au bout de 10mn environ, on ajoute - soit du méthanol refroidi vers -60°C

- soit de l'eau goutte à goutte.

La solution qui se décolore rapidement est encore agitée une demie heure puis additionnée à une solution aqueuse de carbonate. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau jusqu'à ph neutre, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, évaporée puis déposée sur plaque de chromatographie sur couche mince de silice. Les produits sont séparés après plusieurs élutions dans le mélange benzène 1 cyclohexane 1 ; et identifiés à des échantillons authentiques par point de fusion, spectre IR, (tableau 11)

Action de BF_3 sur divers cyclopentadiènols

Tableau n° 11

carbinols	1a	2a	17a	18a
action de BF_3 puis de H_2O			17a 58% 15a traces	[18a(30%)+19a(70%)] 20% + résine
action de BF_3 puis de MeOH	2a 20% 2b 20% + résines	2b 97%	17a 14% 17b 62%	[18a(30%)+19a(70%)] 22% [18b(30%)+19b(70%)] 63%

La photooxygénation de ces mélanges de carbinols benzo[18a + 19a], suivie d'une hydrolyse acide, a permis d'en déterminer la composition par l'analyse des mélanges de furannes finalement obtenus. (chapitreIII).

La comparaison du spectre d'absorption IR et du point de fusion du mélange d'éthers [18b + 19b] avec ceux :

- du mélange [18b(32%) + 19b(68%)] obtenu par synthèse de Williamson
- du mélange [18b(30%) + 19b(70%)] artificiel
- de 18b pur
- et de 19b pur

permet d'évaluer approximativement les proportions de ce mélange: 18b (30%), 19b (70%).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) - R. BRESLOW et H.W. CHANG, J.Amer. Chem.Soc.,1961,83,2727.
- W. DILTHEY, I. HORST et W. SCHOMMER, J.Prakt. Chem., 1935,143,189.

(2) - F. CAUMARTIN, thèse, Paris, 1968.

(3) - C. DUFRAISSE, A.ETIENNE et J. AUBRY, Bull.Soc.Chim. Fr,1954, 1201.
- J-J. BASSELIER et M.J. SCHOLL, Comptes Rendus, 1964,258,6463

(4) - J-J. BASSELIER, F. CAUMARTIN, J.P. LE ROUX et J.C. CHERTON, comptes rendus, 1973,276,711

(5) - J. AUBRY, thèse, Paris, 1957.
- C. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. AUBRY, comptes rendus,1954,239,1170.

(6) - H. HIRAOKA, J. Phys. Chem.,1969,74, n°3,574

(7) - M. KOJIMA et M. MAEDA, Chem. Comm.,1970,386.

(8) - G.VERNIN, H.J.M. DOU et J. METZGER, comptes rendus,1970,271,1616.

(9) - H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEECKHUIS, J.Amer.Chem.Soc.,1967 89,3501

(10) - M. KOJIMA et M. MAEDA, Tetrahedron Letters,1969,28,2379.

(11) - P. BEAK et W. MESSER, Tetrahedron,1969,25,3287

(12) - G.L. CLOSS, W.A. Böll, H.HEYN et V. DEV, J. Amer. Chem. Soc.,1968,90,173

(13) - J.I. BRAUMAN, L.E. ELLIS, E.E. VAN TAMELEN? J Amer. Chem. Soc.,1966,88,846.

(14) - S. MAC. LEAN et D.M. FINDLAY, Canad, J. Chem.,1970,48,3107.

(15) - J-J. BASSELIER et J.C. CHERTON, comptes rendus, 1969,269,1412

(16) - R. BRESLOW, H. WON CHANG, R.HILL et E. WASSERMAN, J. Amer. Chem.Soc.,1967, 89,1112.

(17) - W. DILTHEY, I. HORST et A. SCHAEFER, J. Prakt. Chem.,1935,143,189

(18) - R.C. ELDERFIELD et V.B. MEYER, J. Amer,Chem.Soc.,1954,76,1883

(19) - S.B. COAN et E.I. BECKER, J.Amer.Chem.Soc.,1954,76,501

(20) - W.M. HORSPOOL, Chem. Comm.,1969,467

(21) - N. TOSHIMA et I. MORITANI, Bull.Chem.Soc.Jap.,1967,40,1495.

(22) - C.F.H. ALLEN et J.A. VAN ALLAN, J.Amer.Chem.Soc.,1943,65,1384

(23) - S.H. SHARMAN, F.F. CASERIO,R.F.NYSTROM,J.C.LEAK,W.G.YOUNG,J.Amer.Chem.Soc. 1958,80,5965.

CHAPITRE II

Photodégradation de carbinols polyarylcyclopentadièniques. Photolyse de leurs esters et de leurs éthers

I Photodégradation de carbinols cyclopentadièniques (fig. 2,3,4)

II Photolyse d'esters cyclopentadièniques (fig. 8,9,10,11)

III Photolyse des éthers (figures 13 et 14)

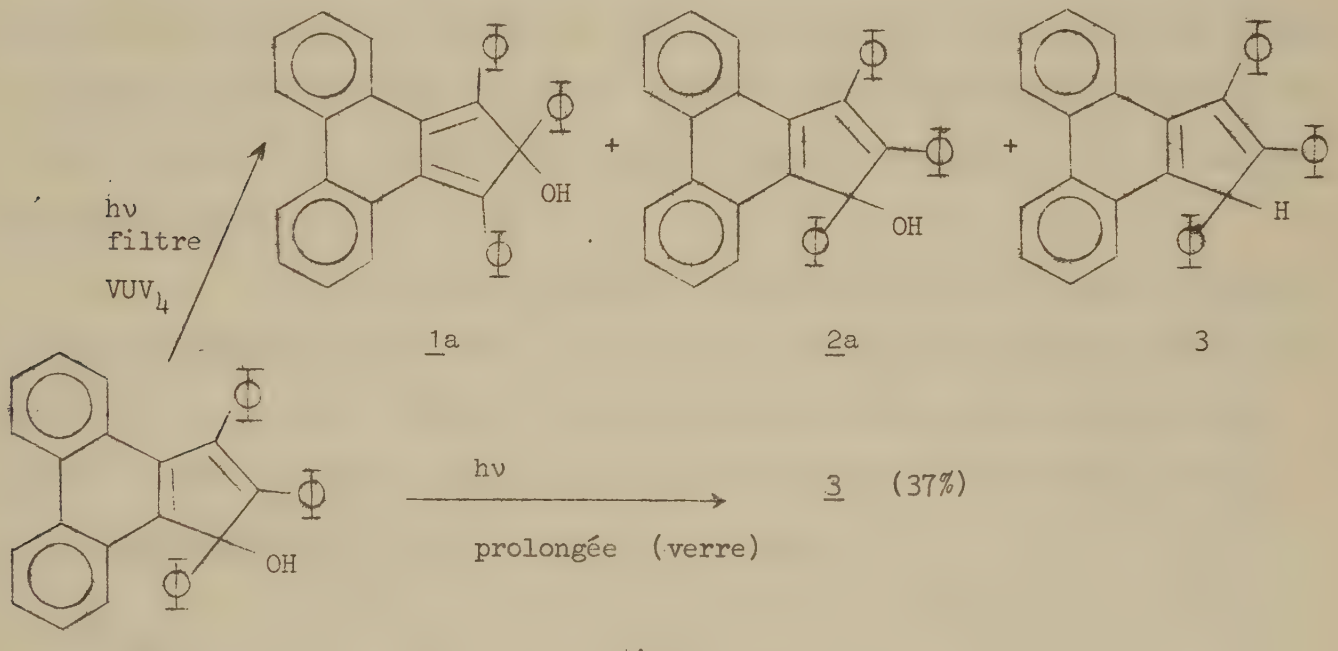
Discussion des chapitres I et II.

CHAPITRE II

Photodégradation de carbinols polyarylcyclopentadièniques. Photolyse de leurs esters et de leurs éthers.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, la photoisomérisation de l'alcool "benzo" 2a en l'alcool "iso" 1a est compliquée par une lente photodégradation de l'alcool 2a.

C'est ainsi que l'irradiation prolongée d'une solution benzénique désoxygénée (1) du carbinol 2a dans un récipient en verre conduit, à côté de résines, à la formation de 37% d'hydrocarbure benzo 3. (figure 1)



2a

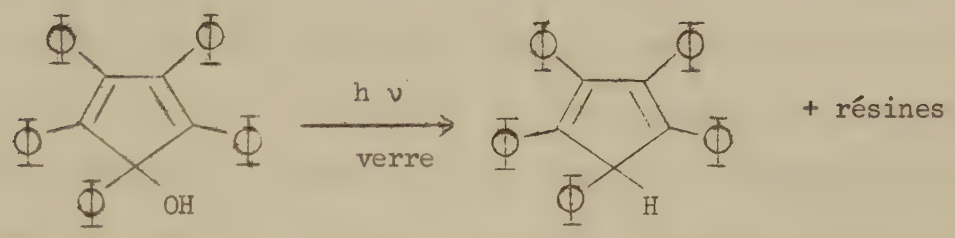
figure 1

Cette même réaction est observée dans le cas du pentaphénylcyclopentadiènol 4a, puisque, dans les conditions susdécrites, l'irradiation de cet alcool provoque sa réduction en pentaphénylcyclopentadiène 5 (47%) à côté d'une résinification importante. (figure 2).

Plusieurs hypothèses pouvaient être envisagées pour rendre compte de la photoréduction des alcools 2a et 4a en les hydrocarbures correspondants.

On pouvait tout d'abord penser que l'irradiation des alcools produit une homolyse (2) en radical hydroxyle et radical cyclopentadiènyle, et que

ce dernier capte un atome d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

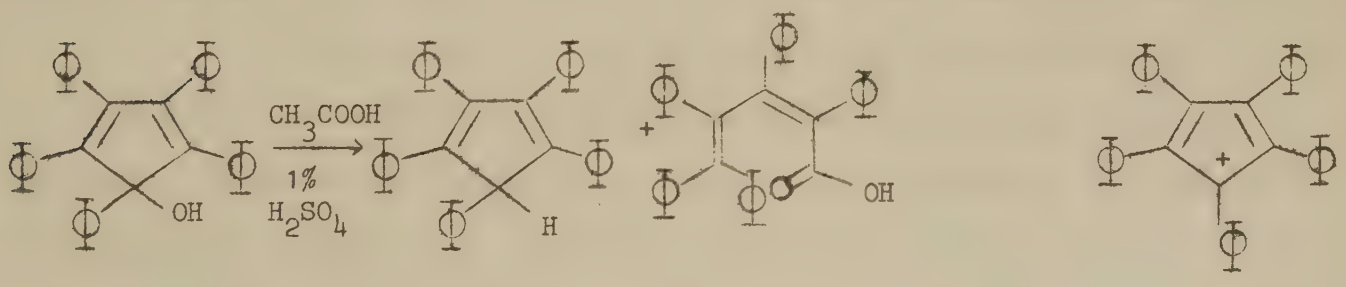


4a 5

figure 2

Cette hypothèse se heurte à deux constatations. En premier lieu, il est connu que le benzène est un très mauvais donneur d'hydrogène, il semble donc peu apte à faciliter la photoréduction des alcools 2a et 4a. En second lieu, l'emploi d'un solvant comme le cumène, excellent donneur d'hydrogène[(3)(4)(5)] n'augmente pas le rendement de la photoréduction du pentaphénylcyclopentadiènol 4a (41% de pentaphénylcyclopentadiène).

Ce résultat nous a incité à abandonner cette hypothèse pour celle d'une photodismutation des alcools 2a et 4a. La dismutation du pentaphénylcyclopentadiènol 4a a déjà été réalisée chimiquement dans l'acide acétique aiguisé d'une pointe d'acide sulfurique, elle conduit au pentaphénylcyclopentadiène 5(45%) et à l'acide pentadiènique 6(35%), [(6),(7),(8).] (figure 3).



4a 5 6 7

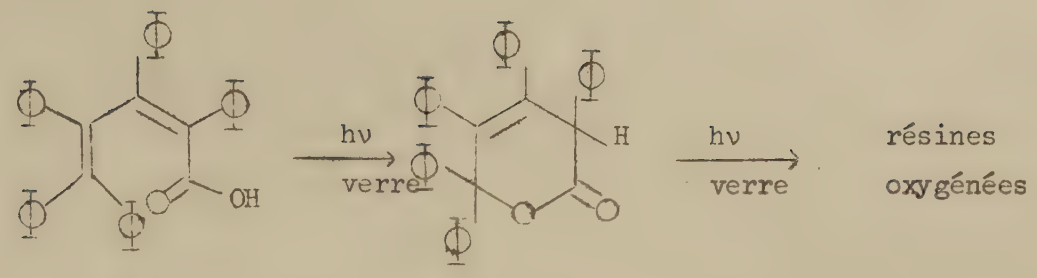
figure 3

Sans que l'on connaisse le mécanisme exact, on peut supposer que cette réaction procède de l'action d'un cation cyclopentadiènyle 7 sur une molécule d'alcool 4a. Si donc nous supposons que l'irradiation des alcools 2a et 4a provoque leur ionisation (9), il est logique de penser que s'ensuive la dismutation de ces alcools en hydrocarbures et acides. Nous avons, par suite, tenté de mettre en évidence la formation de l'acide 6 par irradiation de 4a. L'analyse des composés produits ne nous a pas permis d'isoler, ni même de déceler la présence de l'acide 6. Les seuls produits formés en quantité notable sont : le pentaphénylcyclopentadiène 5, et un mélange de composés peu élués sur silice qui possèdent des bandes carbonyles d'esters dans leur spectre d'absorption infrarouge.

Néanmoins, l'étude du comportement photochimique de l'acide 6 nous a permis d'établir que ce composé est lui même photosensible dans les conditions où est conduite l'irradiation de l'alcool 4a. ($\lambda > 300$nm, figure 4). Il s'isomérise tout d'abord en une lactone à laquelle nous avons attribué, en première analyse, la structure 8 sur le vu de ses propriétés analytiques et spectroscopiques. Cette lactone se dégrade ensuite, sous l'effet de la lumière (figure 4), en un mélange de composés dont le spectre IR se révèle très voisin de celui du mélange des composés oxygénés dérivant de la photodégradation du pentaphénylcyclopentadiènol 4a.

Ces résultats plaident en faveur d'une photodismutation du pentaphénylcyclopentadiènol faisant intervenir le cation pentaphénylcyclopentadiènyle 7.

L'intervention de ce cation dans la photoréduction de 4a en pentaphénylcyclopentadiène est confirmée par le fait que cette réaction disparait quasiment lorsque le milieu réactionnel contient des nucléophiles. L'irradiation du carbinol 4a conduit alors principalement à des composés provenant de l'addition de ces nucléophiles sur le cation 7, ou a leurs photodérivés (paragraphe II de ce chapitre)



6 8

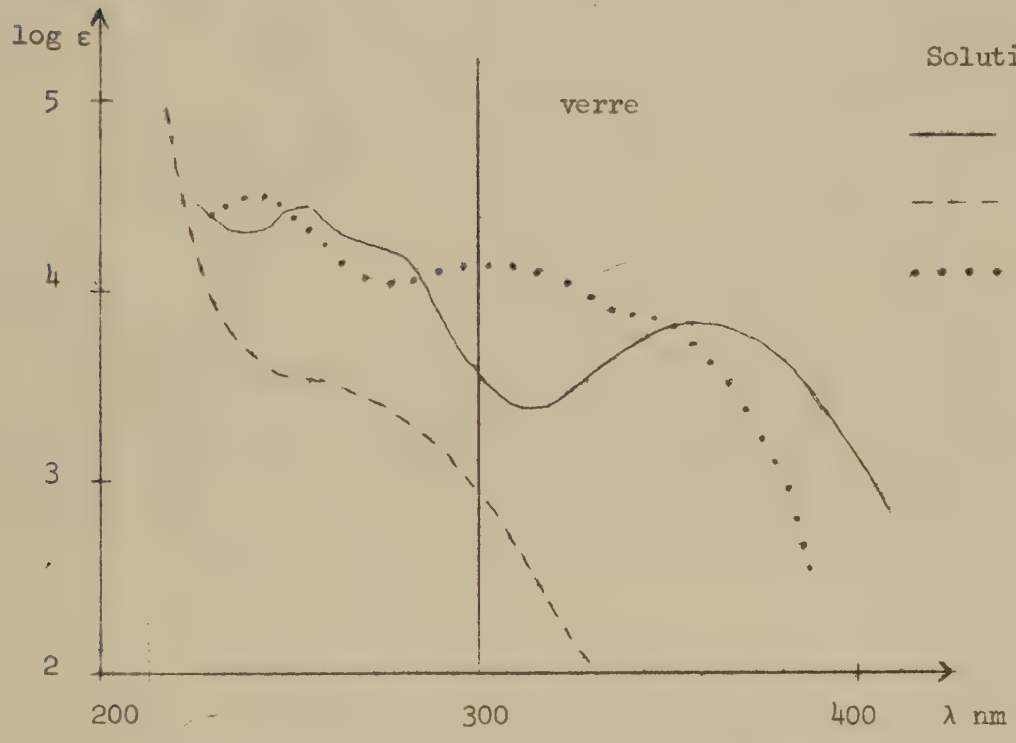
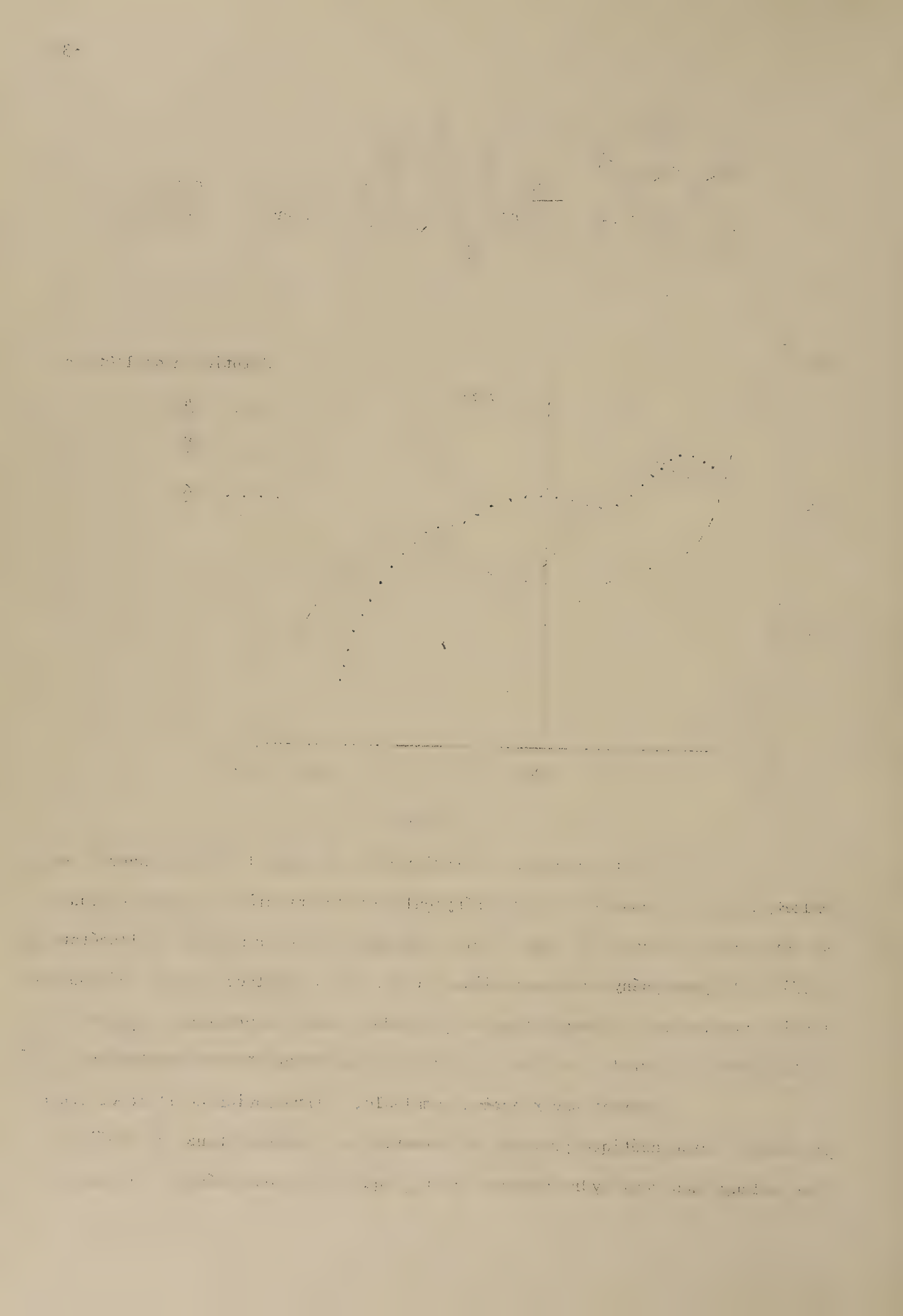


figure 4

C'est ainsi que l'irradiation de 4a dans le benzène saturé en gaz chlorhydrique sec conduit au pentaphénylchlorocyclopentadiène 9 (47%). Lorsque 4a est irradié en solution dans l'acide acétique, il se transforme en l'acétate 10a (75%) et le pentaphénylcyclopentadiène 5 (1%). Si on remplace l'acide acétique par l'acide propionique, l'irradiation de 4a conduit alors au propionate 10b(30%), l'éthylpentaphénylcyclopentadiène 11b (35%) et au pentaphénylcyclopentadiène 5 (1%).

Suivant une réaction semblable, l'irradiation de l'alcool benzo 2a dans l'acide acétique provoque la formation de l'acétate benzo 12 (45%) et d'un mélange des deux hydrocarbures 13 et 3 qui n'a pu être résolu. (figure 5).



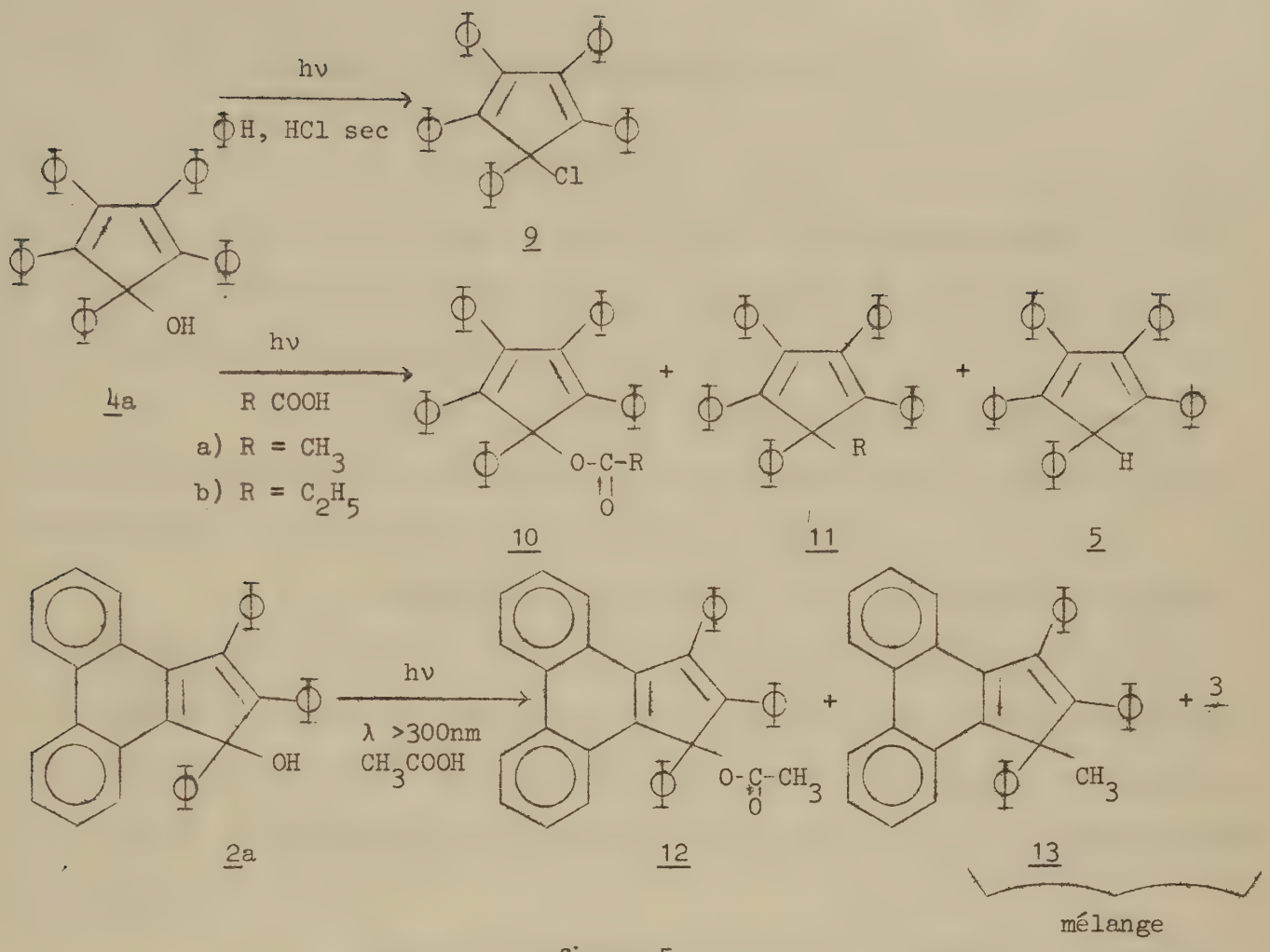


figure 5

L'ensemble de résultats qui vient d'être exposé, joint aux conclusions du premier chapitre, nous permet de formuler l'hypothèse suivante : l'irradiation des carbinols polyarylcyclopentadièniques que nous avons étudiés, provoque l'hétérolyse de la liaison carbone-oxygène. Le cation cyclopentadiènique ainsi produit peut alors, soit se recombiner à l'anion hydroxyle pour redonner l'alcool de départ ou un de ses isomères (iso $\rightleftharpoons$ benzo)

- soit donner lieu à une réaction semblable à la dismutation acido catalysée du pentaphénylcyclopentadiènol 4a. Dans les conditions expérimentales employées, seul le terme de réduction est stable et peut être isolé.

II Photolyse d'esters cyclopentadièniques.

L'étude des effets de solvants sur la photolyse des alcools 2a et 4a a montré que lorsque le solvant est un acide organique RCOOH (R = CH_3, R = C_2H_5), l'irradiation des alcools 2a et 4a conduit aux esters correspondants et également aux hydrocarbures 13 et 11b(figure 5).

Nous avons pensé que ces hydrocarbures pouvaient provenir de la photodécarboxylation des esters 12 et 10b, aussi pour le démontrer, avons nous étudié le comportement photochimique de ces derniers.

L'irradiation (λ > 300nm, fig.6) d'une solution benzènique désoxygénée (10) de l'acétate 10a conduit, d'une part à du gaz carbonique (80%) caractérisé sous forme de carbonate de baryum, d'autre part au méthylpentaphénylcyclopentadiène 11a (75%). Dans les mêmes conditions, l'irradiation du propionate 10b fournit l'éthylpentaphénylcyclopentadiène 11b (82%) et du gaz carbonique (52%), (5),(figure 7).

Toujours dans les mêmes conditions (figure 6), l'action de la lumière sur l'acétate benzo 12 conduit à l'hydrocarbure méthylé 13 (62%) (figure 7)

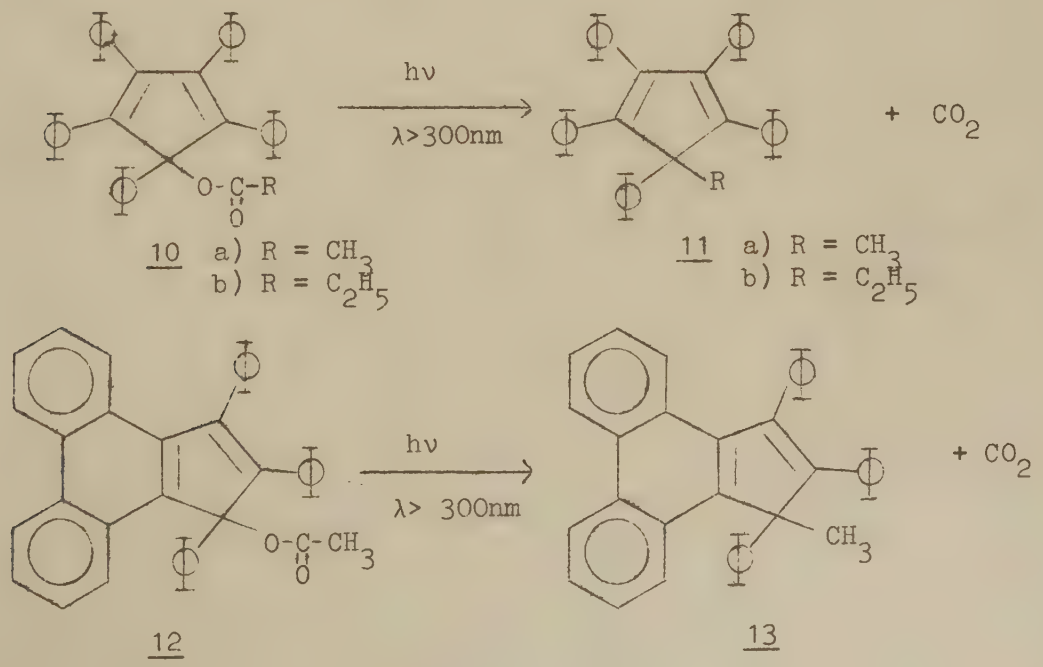
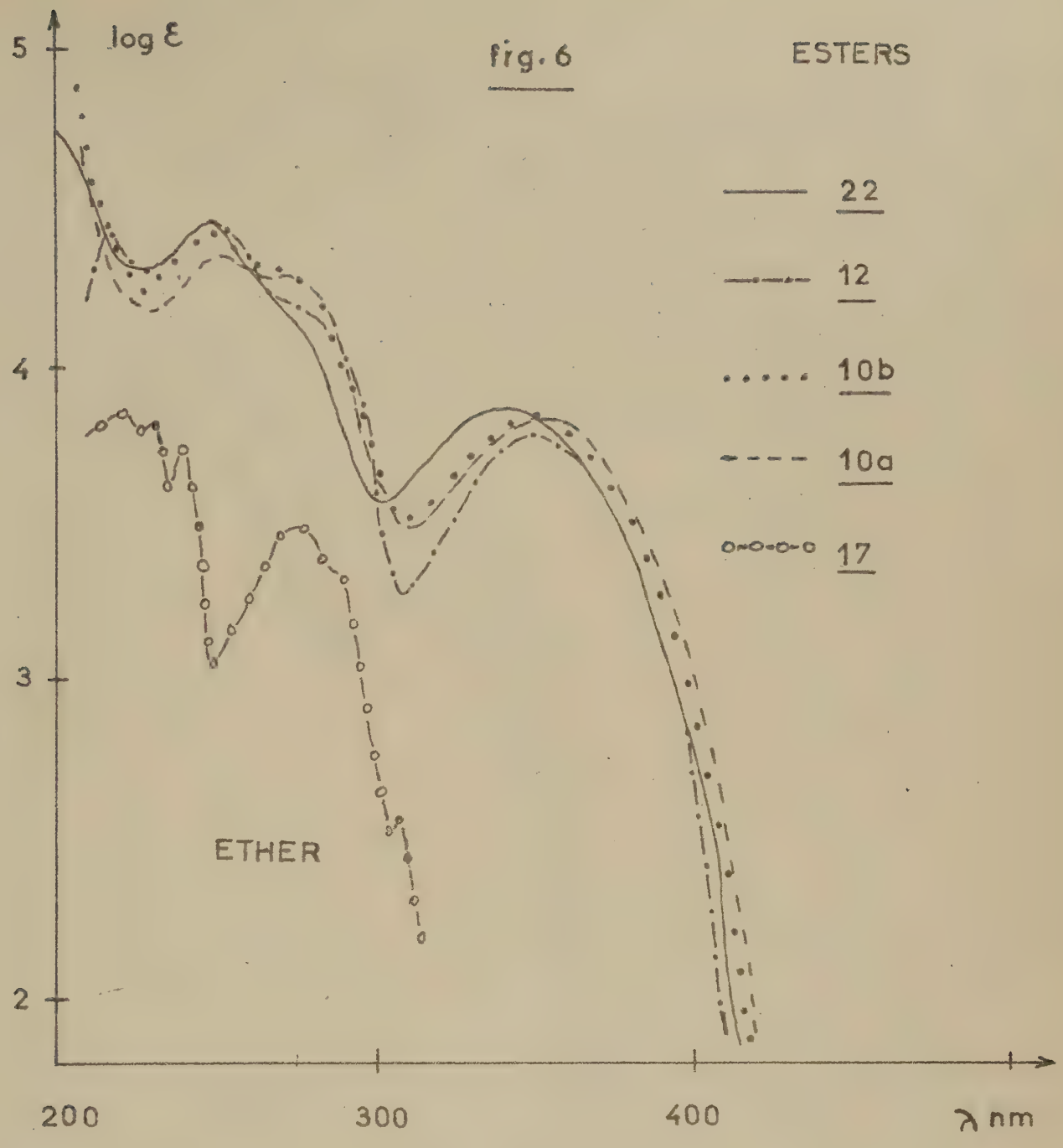
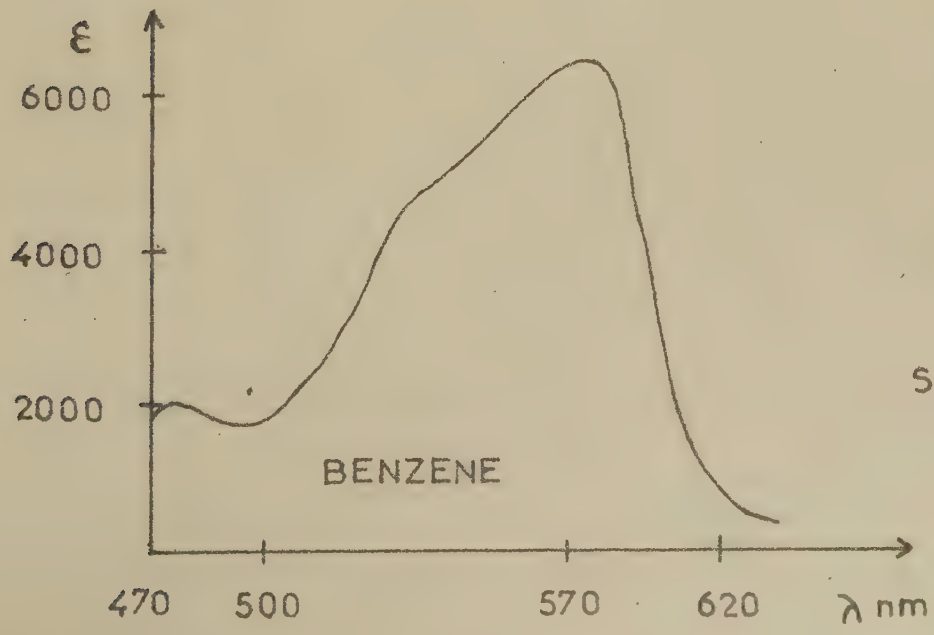


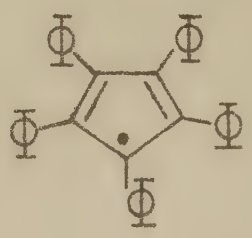
figure 7

fig. 6

ESTERS

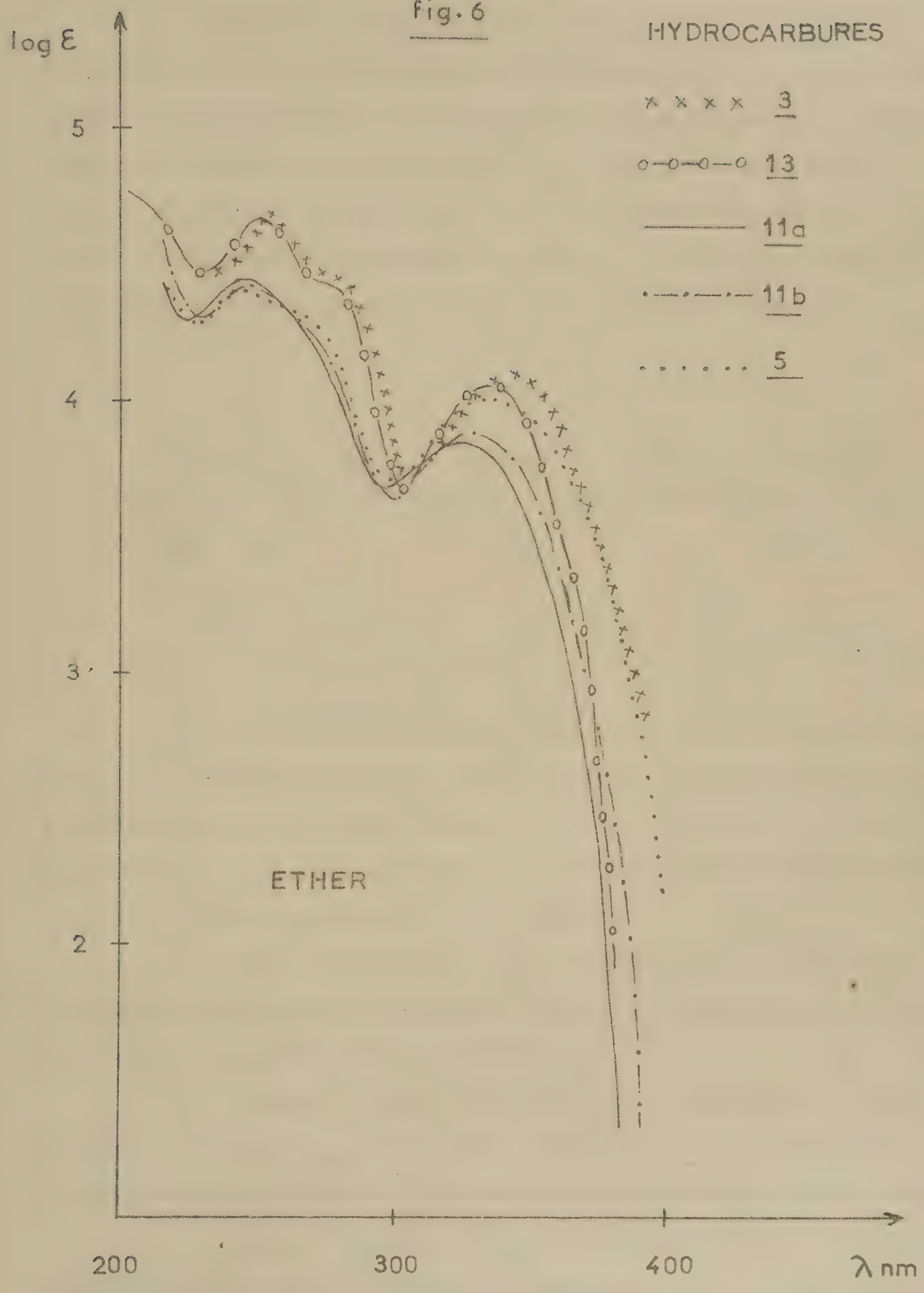




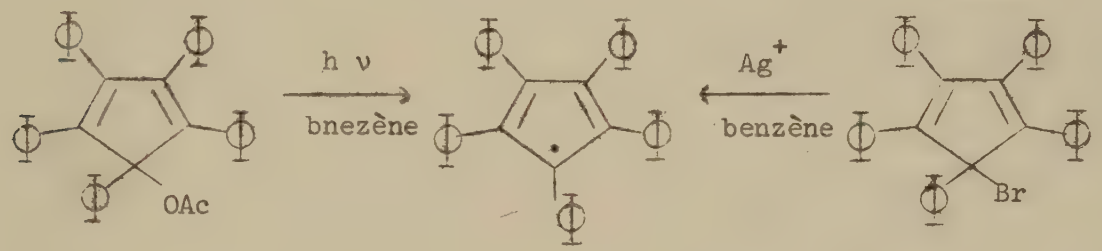


Selon K. Ziegler (11)

Fig. 6



Au cours de l'irradiation des esters 10a et 10b, se développe une intense coloration rouge (λ max 585nm) disparaissant par contact de la solution avec l'oxygène atmosphérique. Cette absorption dans le rouge est identique à celle du radical pentaphénylcyclopentadiènyle 14 (11). L'identification du spectre de résonance paramagnétique électronique (12) d'une solution irradiée de l'acétate 10a avec celui d'un échantillon authentique du radical 14 [(13),(14)] établit la formation de ce radical 14 par photolyse de l'acétate 10a (figure 8).



10a 14

figure 8

Le dosage de cette espèce radicalaire par spectrométrie d'absorption visible [(11), figure 6] indique que sa concentration est d'environ 3% pendant l'irradiation de l'acétate 10a. On pouvait dès lors se demander si le radical cyclopentadiènyle est un intermédiaire dans la réaction de photodécarboxylation, ou s'il n'est qu'un sous-produit de cette réaction.

Nous avons répondu à cette question en tentant d'interrompre la production d'hydrocarbure méthylé 11a par l'emploi de solvants capables de réagir avec le radical pentaphénylcyclopentadiènyle 14.

Lorsque le cumène [(3),(4),(5)] est le solvant où s'opère la photolyse de l'acétate 10a, ce n'est plus l'hydrocarbure 11a qui est obtenu, mais le pentaphénylcyclopentadiène 5 (59%) en même temps que du gaz carbonique (85%).

Quand l'irradiation de l'acétate 10a est conduite en solution dans le tétrachlorure de carbone, l'interception du radical 14 par le solvant fournit le

chloropentaphénylcyclopentadiène 9 (42%). (figure 9).

Nous avons vérifié par ailleurs, que le radical pentaphénylcyclopentadiènyle 14 chimiquement produit réagit avec le cumène pour conduire à l'hydrocarbure 5 (57%) (figure 9).

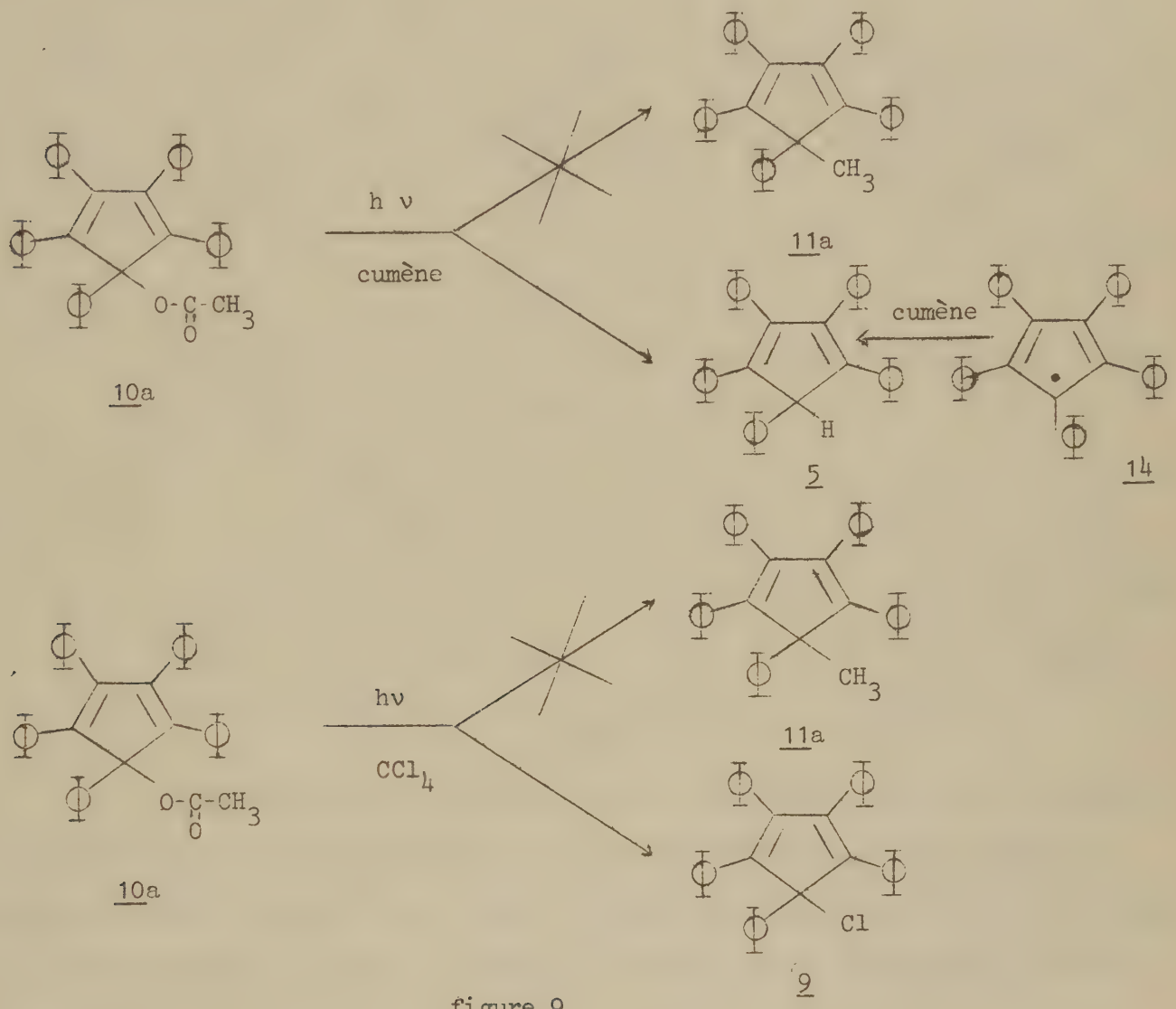


figure 9

On est donc amené à conclure que le radical 14 est bien un intermédiaire dans la photolyse des esters 10 (a et b) et à postuler pour cette réaction (ainsi que pour la photolyse de l'acétate benzo 12) un mécanisme radicalaire analogue à ceux qui ont été proposés pour expliquer le comportement photochimique de certains esters [(15) à (19)] et lactones [(20) à (23)]

Ainsi , l'irradiation des esters provoquerait la formation d'un radical de type 14 et d'un radical acyloxy 15 instable. La décarboxylation de ce

dernier [(24) ,(25)] produirait les radicaux alkyles 16 dont la recombinaison au radical cyclopentadiènyle fournirait les hydrocarbures finalement isolés. (figure 10).

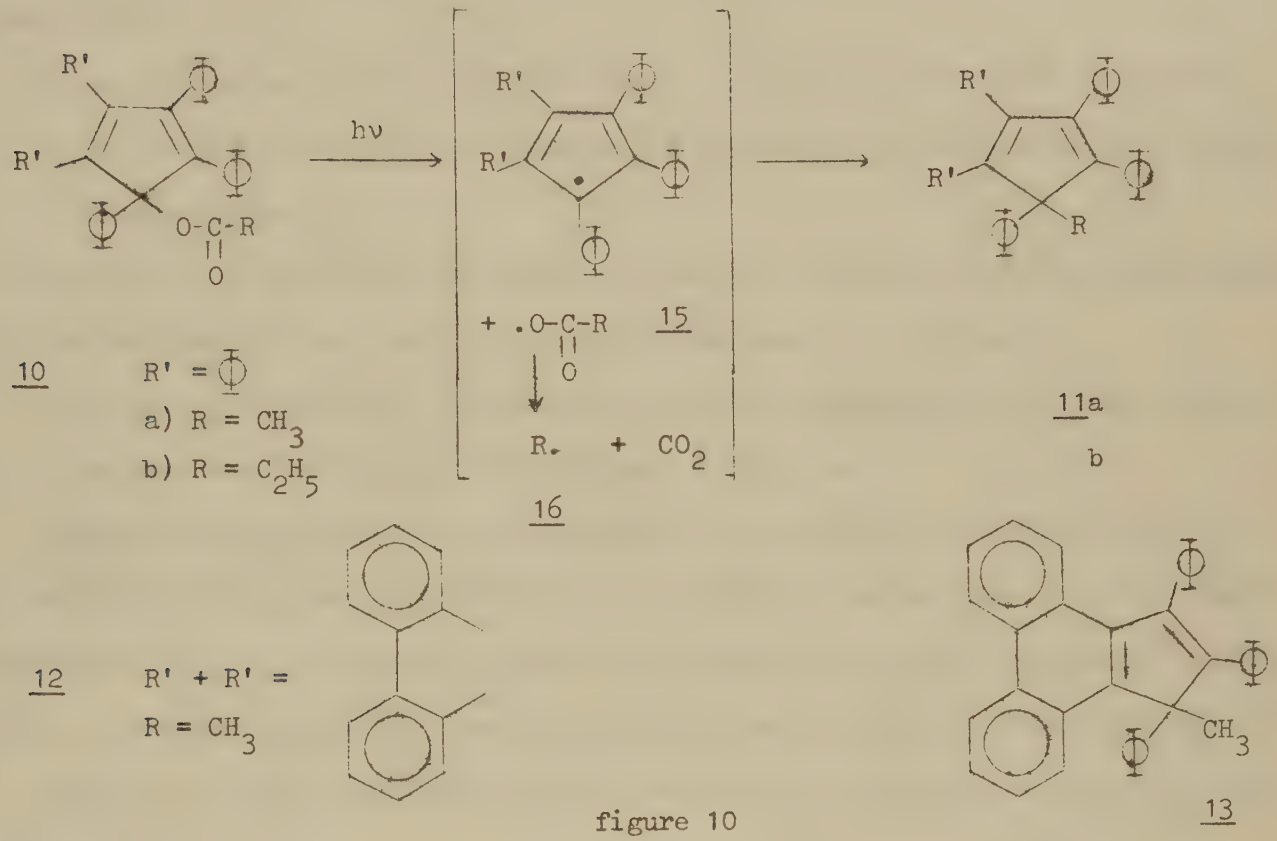


figure 10

A l'appui de cette proposition vient s'ajouter le fait que la production de l'hydrocarbure méthylé 11a, par irradiation de l'acétate 10a , est également supprimée lorsque le solvant est l'acide acétique. La photodégradation de l'ester 10a est alors notablement ralentie et conduit au pentaphénylcyclopentadiène 5 (13%), (tableau n°1).

ester	solvant	temps d'irradiation	produits obtenus
10a	benzène	1h30	11a 75%
10a	CH_3COOH	5h	5 13% 10a 55%

Kharash et ses collaborateurs (26) ont observé pour le radical acétyloxy 16a une augmentation de la durée de vie lorsqu'il est produit en solution acétique. Dans le cas présent, le radical cyclopentadiènyle 14 formé dans l'acide acétique a la possibilité

-soit d'intercepter un radical acétyloxy en redonnant l'acétate de départ.

-scit d'abstraire un atome d'hydrogène du solvant pour conduire au pentaphényl-cyclopentadiène 5.

L'emploi de l'acide acétique comme solvant a donc pour résultat un ralentissement de la photodégradation de l'acétate, et le détournement de son chemin.

Un mécanisme radicalaire du même type peut être également proposé dans le cas de la photolyse de l'acétate 17 (27) du phényl-9 fluorénol.

L'irradiation de solutions benzéniques de cet ester provoque la formation du méthyl-9 phényl-9 fluorène 18 (33%), (28). Le caractère radicalaire de cette réaction se manifeste ici par l'obtention, à côté de cet hydrocarbure 18 du peroxyde symétrique 19 (16%), provenant de l'autooxydation à l'air du radical phényl-9 fluorènyle 20 (29).

Lorsque le cumène est employé comme solvant seul le phényl-9 fluorène 21 (40%) est isolé (figure 11).

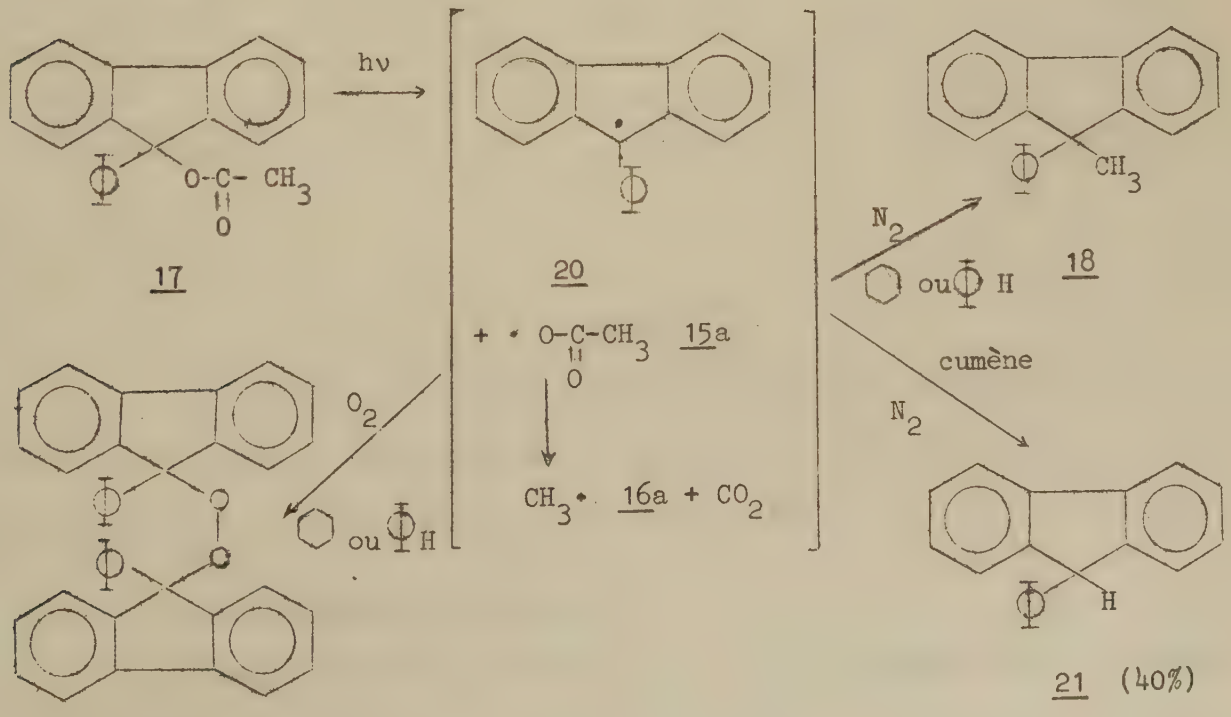


figure 11

Des photodécarboxylations analogues ont depuis été reportées dans le cas de la famille des esters de di. et triphènylméthanols (30), et leurs auteurs ont démontré qu'elles faisaient intervenir les radicaux acyloxy 15 et les radicaux di et triphényles méthyles.

Signalons enfin, que le comportement photochimique des acétates d'alcools cyclopentadièniques est totalement différent quand existent des hydrogènes en α du carbone méthènique. Dans ce cas, on n'assiste pas à une simple photodécarboxylation mais à une réaction d'élimination analogue aux photolyses du type II de Norrish (31).

C'est ainsi, que l'irradiation de solutions benzèniques désoxygénées de l'acétate 22 de méthyl-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentadiènol-1, conduit rapidement au tétraphényl-2,3,4,5 fulvène 23 (86%),(32), et à l'acide acétique, sans que l'on puisse déceler la présence des diméthyltétraphénylcyclopentadiènes 24,25 ou 26. (figure 12).

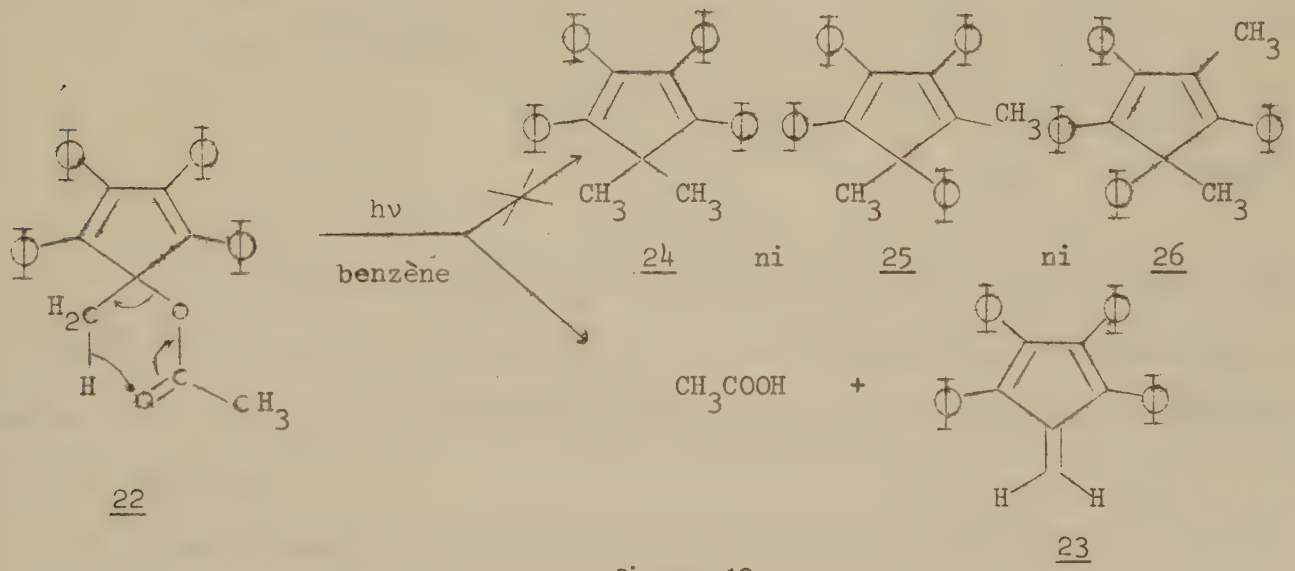


figure 12

Ce type d'élimination est fréquemment rencontré chez les esters possèdant des atomes d'hydrogène sur le reste alcoyle en γ du carbonyle, et procède vraisemblablement d'un mécanisme concerté à six électrons.

III Photolyse des éthers

Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné que, à l'inverse des

alcools benzo, l'éther méthylique 2b ne s'isomérise pas en éther "iso" sous l'action de la lumière, mais se scinde en l'hydrocarbure 3(76%) et en méthanal. De la même façon, l'éther tolylé 27 conduit par photolyse à un hydrocarbure : 28 (73%) (figure 13).

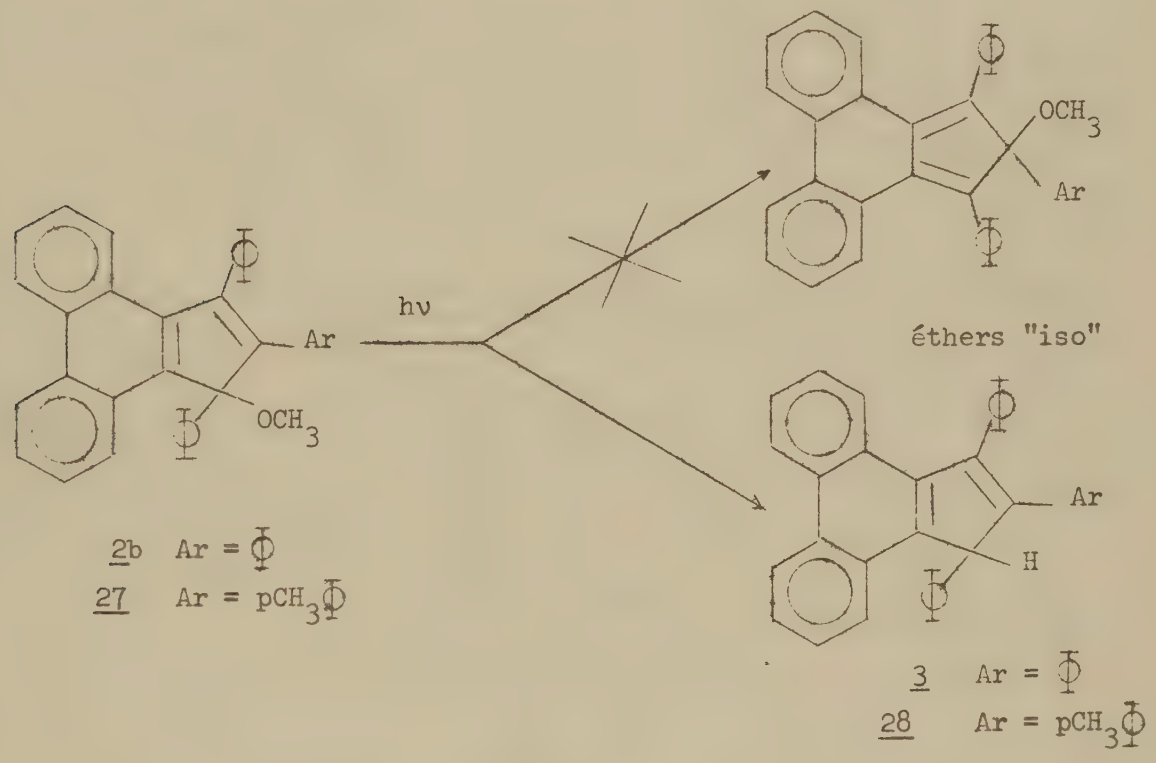


figure 13

Cette remarquable réaction avait été observée pour la première fois par Aubry (33) qui notait que l'irradiation de l'éther méthylique 4b du pentaphénylcyclopentadiènol conduit au pentaphénylcyclopentadiène 5 avec des rendements supérieurs à 80%, et au méthanal.

Plus récemment, Rio et Ranjon avaient confirmé ce résultat dans le cas d'éthers de pentaarylcyclopentadiènols diversement susbstitués (34).

Nous avons également montré qu'une telle photolyse d'éthers n'est pas limitée à la série cyclopentadiènique : les éthers méthyliques -du triphénylindénol : 29 et du phénylfluorénol:30 subissent ,sous l'action de la lumière,une scission en les hydrocarbures correspondants 31 (90%),(36) et 21 (78%),(37) et méthanal. (figure 14)

Peu d'arguments peuvent être avancés pour expliquer cette réaction. Une homolyse en radical méthoxyle et radical cyclopentadiènique, telle qu'elle avait été

avancée, entre autres hypothèses, par Aubry (33) paraît être le processus le plus vraisemblable. Cette hypothèse rend compte de l'obtention du peroxyde de fluorènyle 19 (22%) à côté du carbure 21 (28%) lors des expériences d'irradiation de l'éther fluorènique 30 conduites en présence d'air (figure 14).

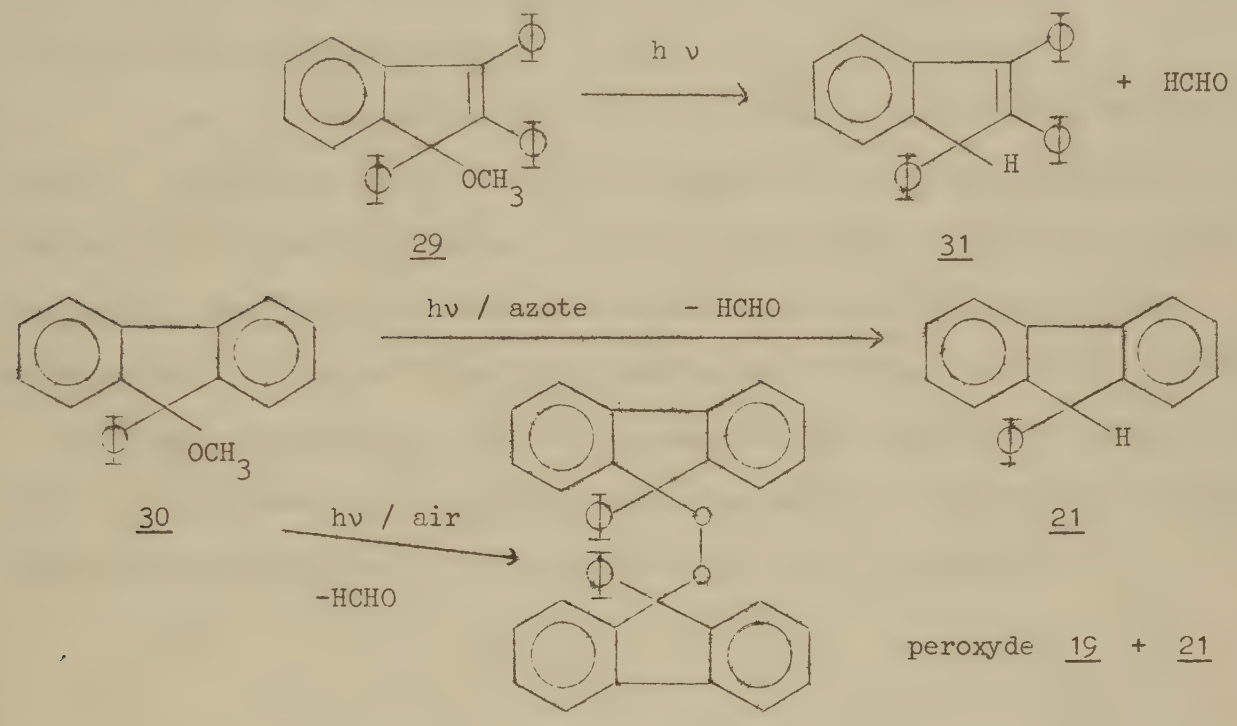


figure 14

Le comportement photochimique de l'éther fluorènique serait donc à rapprocher de celui des esters (et, en particulier de l'acétate 17) pour lesquels une homolyse photochimique de la liaison C-O a pu être démontrée.

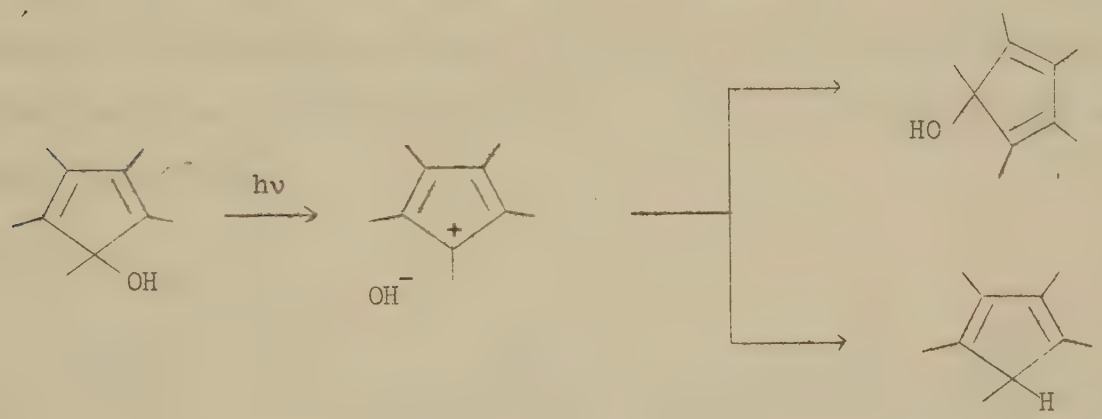
Il est à remarquer, toutefois, que contrairement à la photolyse de l'acétate 10a, celle de l'éther 4b n'est pas modifiée par l'emploi de l'acide acétique comme solvant (on obtient encore 83% de carbure 5). En particulier on n'observe pas d'acétate 10a .

Cette absence d'effet de solvant et les rendements élevés en hydrocarbures obtenus notamment dans le cas de l'éther du pentaphénylcyclopentadiènol, laissent supposer, en raison de la fragilité des radicaux méthoxyles -une rapide réaction en cage des espèces radicalaires formées.

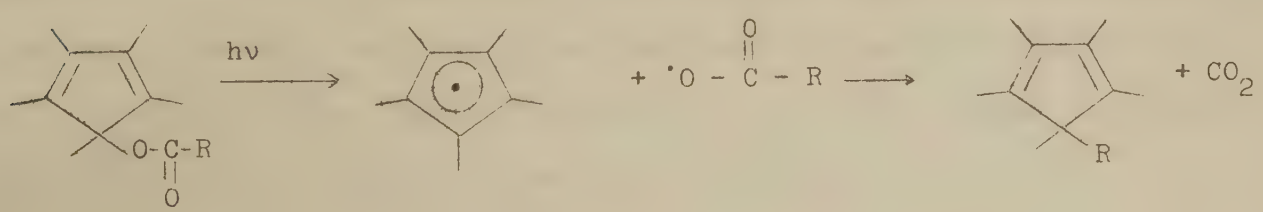
Discussion des chapitres I et II

Les deux premiers chapitres ont été consacrés à l'étude du comportement photochimique de polyarylcyclopentadiènols, de leurs esters acétiques et propioniques, et de leurs éthers méthyliques.

Nous avons vu que les deux réactions photochimiques rencontrées chez les alcools ; photoisomérisation (5) et photodégradation, peuvent être imputées à un même processus primaire qui serait la photoisomérisation [(9),(41)] en anion hydroxyle et cation cyclopentadiènyle. Ce dernier, une fois produit pourrait, soit se recombiner à l'anion hydroxyle et conduire aux différents carbinols isomères, soit provoquer une réaction complexe produisant pour partie l'hydrocarbure correspondant . Cette dernière réaction serait à rapprocher de la dismutation du pentaphénylcyclopentadiènol en milieu acide. [(6),(7),(8)]. (figure)



Les esters acétiques ou propioniques des polyarylcyclopentadiènols subissent par irradiation, une décarboxylation conduisant aux hydrocarbures correspondants. Nous avons pu démontrer sans ambiguïté que cette réaction fait intervenir intermédiairement les radicaux cyclopentadiènyle et acyloxy. (figure)

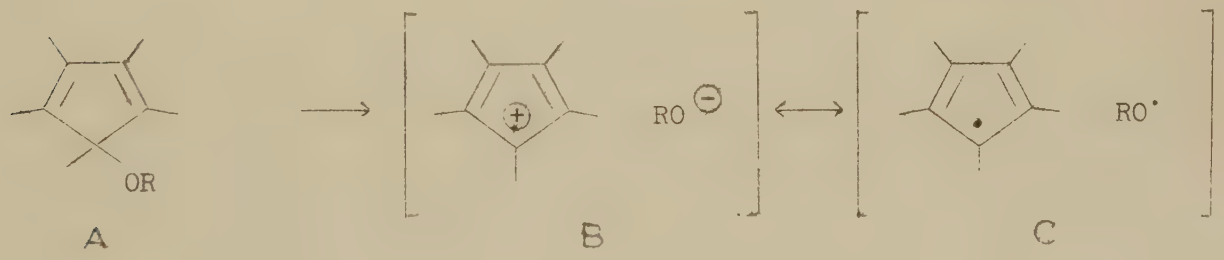


Comme les polyarylcyclopentadiènols eux mêmes, les ethers méthyliques subissent lorsqu'ils sont irradiés, deux types de réactions : isomérisation et dégradation.

Si la réaction de photoisomérisation des éthers, est comme celle des alcools, de type ionique, en revanche, la photolyse des éthers en hydrocarbures et méthanal fait vraisemblablement intervenir des espèces radicalaires.

A la lecture de ces résultats apparaît donc la grande diversité de processus des réactions photochimiques étudiées : les réactions photochimiques des alcools semblent être de type ionique, celles de leurs esters : radicalaires, et dans le cas des éthers cn rencontre même une dualité du comportement photochimique : radicalaire et ionique.

Or les composés A étudiés : alcools, esters et éthers sont de constitutions relativement voisines puisque résultant de la fixation d'un groupement électro-attracteur sur un cyclopentadiène polyarylé. Il n'est donc pas interdit de penser que le processus photochimique primaire est commun, et n'est jamais ni une homolyse ni une hétérolyse "pures", mais une scission en deux espèces dont deux formes mésomères limites sont d'une part la paire B d'ions et d'autre part la paire C de radicaux.



Dans cette hypothèse, la différence des restes R (R = H, R = CH_3, R = $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$) impliquerait une différence entre les poids respectifs des formes B et C. Il s'ensuivrait que l'irradiation des composés cyclopentadièniques A provoquerait, selon la nature de R, des réactions-ioniques (RH)- radicalaires (R = $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$). Et même, dans le cas des éthers, il serait possible d'observer simultanément ces deux types de réactions. [(30),(42)] .

Actuellement, nous entreprenons de tester la validité de cette hypothèse par des études photochimiques telles que : mesures des rendements quantiques et détermination des états excités responsables des réactions étudiées.

L'étude des variations des rendements quantiques en fonction
- de la polarité des solvants, - des PK des états excités (43), doit par exemple permette de distinguer les produits de réaction "ionique" et les produits de réaction "radicalaire".

Partie expérimentale du chapitre II

I Irradiation des carbinols 2a et 4a en solution dans divers solvants

(tableau n°2)

- irradiation de l'acide pentaphénylpentadiènique 6
- irradiation de la lactone 8

II Comportement photochimique des esters

1) préparation des esters 10b, 12 et 22 (tableau n°3)

2) irradiation des esters (tableau n°4)

a) photodécarboxylation de l'acétate 10a

b) photodécarboxylation des esters 10b, 12 et 17

c) synthèse des hydrocarbures 11a et 11b

3) interception des radicaux cyclopentadiènyle 14 et fluorényle 20

(tableau n°5)

4) action du cumène sur le radical cyclopentadiènyle 14 produit chimiquement.

5) irradiation de l'acétate 22 de méthyl-1 tétraphényl 2,3,4,5 cyclopentadiènol 11 .

III Comportement photochimique des éthers.

- photolyse du biphénylène-2,3 triphényl-1,4,5 méthoxy-1 cyclopentadiène 2b
- photolyse du biphénylène-2,3 diphényl-1,4 p. tolyl-5 méthoxy-1 cyclopentadiène 27
- photolyse du méthoxy-1 triphényl-1,2,3 indène 29.
- photolyse du méthoxy-9 phényl-9 fluorène 30
- photolyse d'une solution concentrée d'éther 30 en présence d'oxygène
- irradiation de l'éther 4b en solution acétique

Partie Expérimentale du chapitre II

I Irradiation des carbinols 2a et 4a en solution dans divers solvants

La solution désoxygénée du carbinol (2a ou 4a) est irradiée jusqu'à disparition totale de l'alcool, par une lampe à arc de mercure haute pression (type SP 500 Philips), en filtrant par le verre. Les différents composés formés sont séparés par chromatographie préparative sur couche de silice (silice Merck G.F. 254, épaisseur 1mm) et identifiés par point de fusion et spectre d'absorption IR à des échantillons authentiques (tableau n°2).

Irradiation de l'acide pentaphénylpentadiènique 6

Une solution de 0,046gr d'acide 6 dans 20cm^3 de benzène est irradiée pendant 1h 30mn par une lampe SP 500 Philips, en filtrant par le verre. Après évaporation du solvant la chromatographie préparative sur couche mince du mélange réactionnel livre 0,035gr (77%) de la lactone 8.

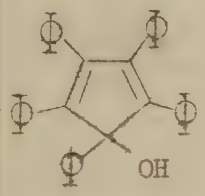
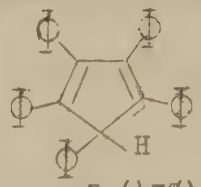
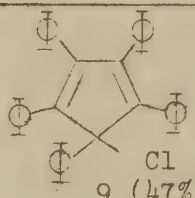
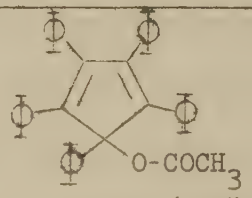
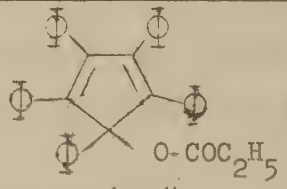
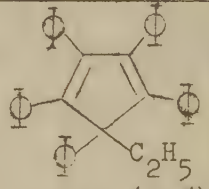
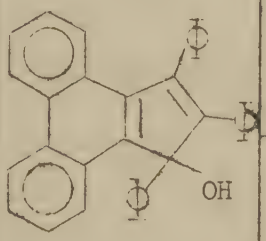
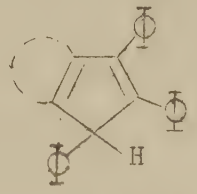
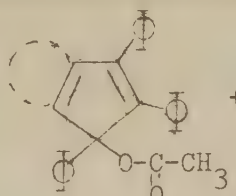
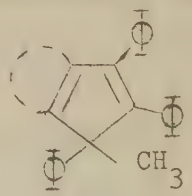
- F inst 184-186°C
- analyse : calc % : C 87,84 H 5,48 O 6,69
  tr : 87,58 5,63 6,79
- spectre IR (KBr) : bandes à 1735cm^{-1} (ν C=O de lactone)
- spectre de RMN (DMSO) un singulet à δ =5,35ppm (1H).
  multiplet de 6,8 à 7,8ppm (25H)

Irradiation de la lactone 8, ou irradiation prolongée de l'acide pentaphénylpentadiènique 6

Une solution de 0,011gr de lactone 8 dans 20cm^3 de benzène est irradié pendant 6h en filtrant par le verre. La solution qui a jauni est concentrée, mais de la résine obtenue, on ne peut isoler aucun composé défini. Le spectre d'absorption IR (CCl_4) de cette résine présente des points d'analogie avec celui (CCl_4) des résines obtenues lors de l'irradiation de l'alcool 4a (carbonyle très élargi à 1730cm^{-1} et bande C-O-C d'ester à 1220cm^{-1}).

Irradiation des carbinols 2a et 4a en solution dans divers solvants

Tableau n°2

carbinol	solvant	hν	composés obtenus
 4a	benzène	14h verre	 5 (47%) + résines (spectre IR : ν C = O 1730cm^{-1})
	cumène	12h verre	5 (42%) + résines
	benzène saturé d'HCl sec	1h verre	 9 (47%) (14)
	CH_3COOH	1h30 verre	5 (1%) +  10a (73%) (35)
	C_2H_5COOH	2h verre	5 (1%) +  10b (29%)  11b (35%)
 2a	benzène	3h30 verre	 3 (37%) + résines
	CH_3COOH	1h verre	 12 (45%) + 3 +  13 mélange

II Comportement photochimique des esters.

1) Préparation des esters 10b, 12 et 22 .

Ces composés ont été préparés comme l'acétate 10a selon la méthode de C. Allen(35) par action de l'anhydride d'acide organique convenable sur les carbinols respectifs 4a, 1a ou 2a, et sur le tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentadiènol -1, en présence d'une trace d'acide sulfurique ou d'éthérate de BF_3 (tableau n°3).

2) Irradiation des esters.

a) Photodécarboxylation de l'acétate 10a de pentaphénylcyclopentadiènol .

Une solution de 0,200gr d'acétate 10a (35) dans 20cm^3 de benzène est désoxygénée par un courant d'azote, puis irradiée au moyen d'une lampe à arc de mercure haute pression type SP 500 Philips, en filtrant par le verre. On constate que la solution se colore rapidement en rouge. Au bout de 4h d'irradiation, la coloration rouge est très atténuée et la chromatographie analytique sur couche mince de silice indique que la réaction est terminée. La solution est ensuite concentrée, et une chromatographie préparative sur couche mince de silice livre 0,137gr (75%) de l'hydrocarbure 11a .

Dans une autre expérience, nous avons dosé le gaz carbonique dégagé lors de la photodécarboxylation de 10a par méthode gravimétrique (carbonate de baryum). L'irradiation de 0,504gr d'acétate 10a a provoqué la précipitation dans les pièges à baryte de 0,160gr de $Ba\,CO_3$ (81%), et la formation de 56% de carbure 11a .

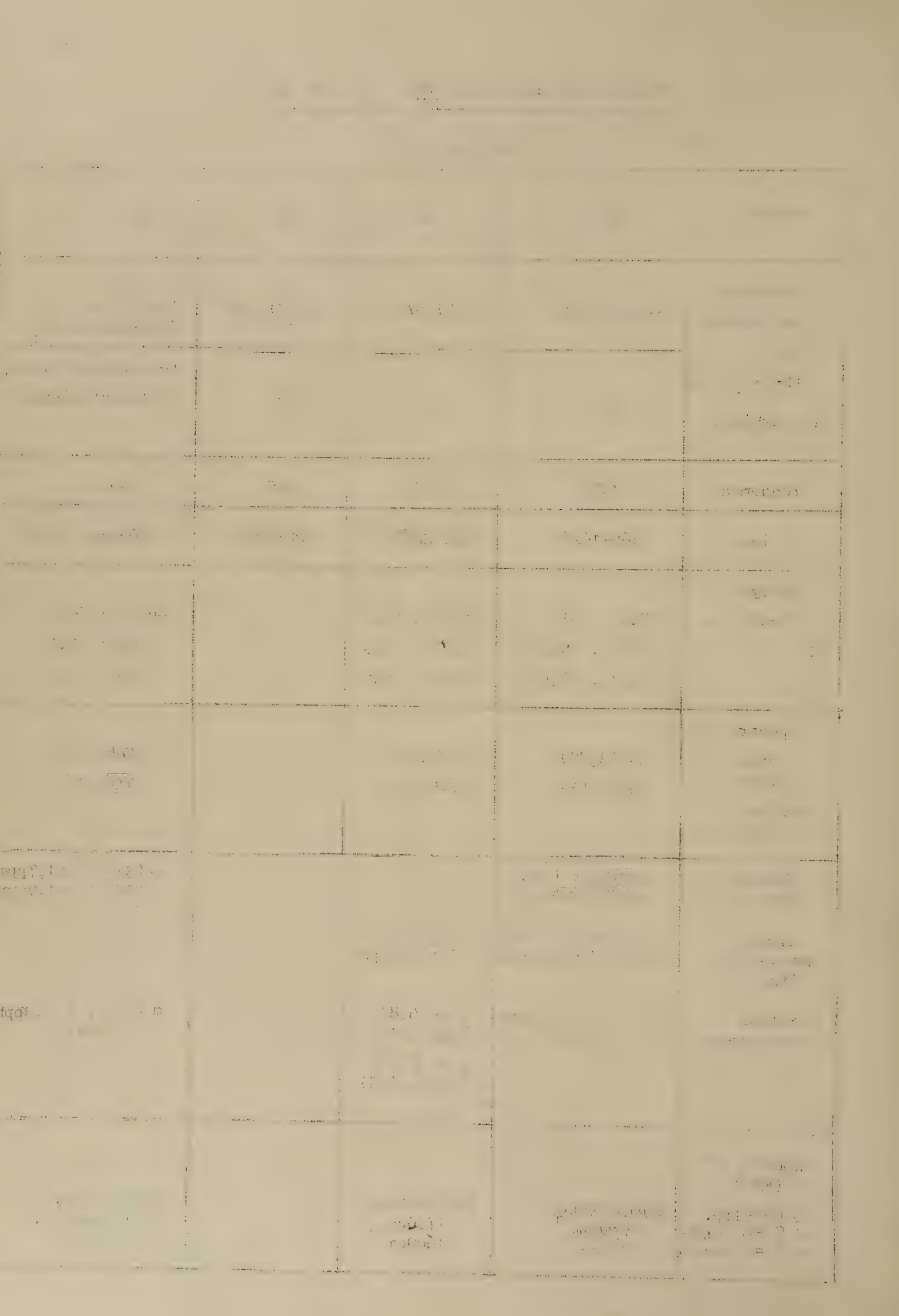
b) Photodécarboxylation des esters 10b,12 et 17 .

L'irradiation des esters 10b et 12 , qui présentent des spectres d'absorption UV-Visible voisins de celui de l'acétate 10a (figure 6)

Préparation des esters 10b , 12 et 22

Tableau n° 3

esters	10b	12	12	22
obtention par action de $(R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-})_2O$ sur le carbinol	$(C_2H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O/H^+$	$(CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O/H^+$	$(CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O/H^+$	$(CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O$/ éthérate de BF_3
	4a	1a	2a	tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentadiènol-1
rendement	75%	73%	67%	49%
F inst.	160-162°C	222-226°C	222-226°C	F décomp. 158°C
analyse				
C % cal ; tr	88,00 ; 87,7	88,42 ; 88,2		86,85 ; 86,6
H	5,83 ; 5,80	5,21 ; 5,5		5,92 ; 6,1
O,	6,17 ; 6,4	6,37 ; 6,6		7,23 ; 7,2
spectre UV éther (figure 6) λ max nm, (log ε max)	350(3,85) 250(4,43)	350(3,98) 250(4,66)		342(3,85) 247(4,46)
spectre de RMN($CDCl_3$)	1 triplet (3H) centré à δ =0,95			1s(3H) à δ=1,7ppm 1s(3H) à δ=1,95ppm
signal méthyle ou éthyle	1 quadruplet (2H) centré à δ =2,3ppm	1s(3H) à δ =2,05ppm		
protons aromatiques	m de 6,7 à 7,8ppm (25H)	m de 6,8à 8ppm (21H) m de 8,6 à 8,8ppm (2H)		m de 6,7 à 7,3ppm (20H)
spectre IR (KBr)				
ν CH alip.	2980-2920cm^{-1}	2920-2840cm^{-1}		2980-2930cm^{-1}
ν C =O ester	1760cm^{-1}	1750cm^{-1}		1740cm^{-1}
ν C = C conj.	1600cm^{-1}	1600cm^{-1}		1610-1600cm^{-1}

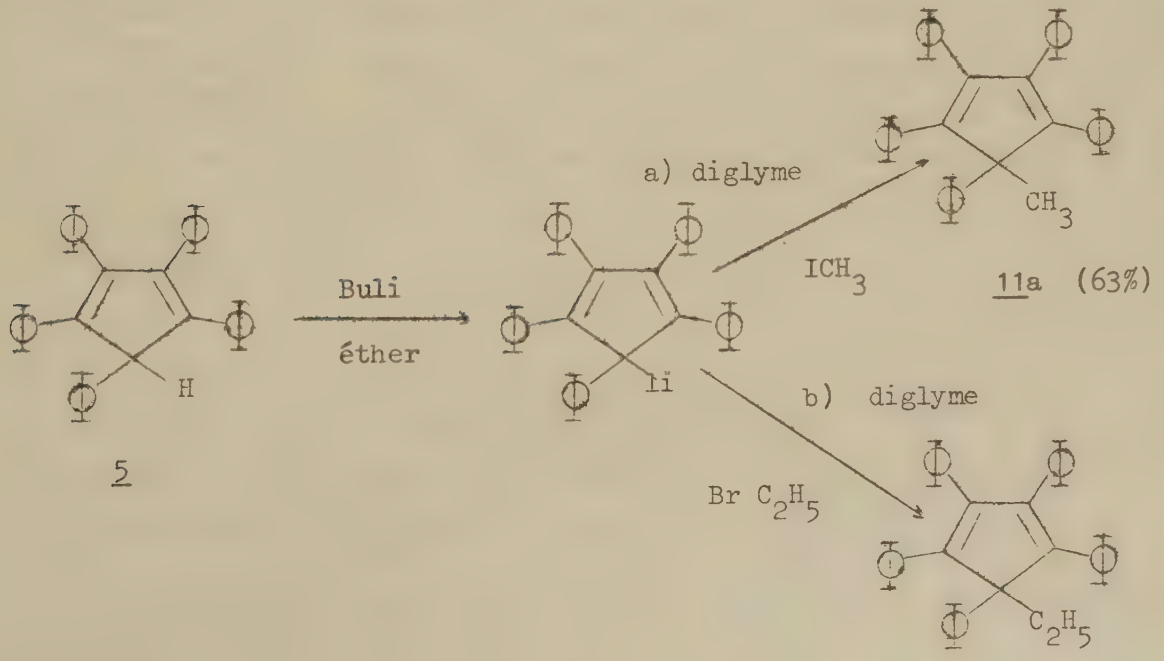


a été effectuée selon les conditions expérimentales susdécrites dans le cas de 10a (SP 500, verre, benzène). L'acétate 17 du phényl-9 fluorénal (27) dont l'absorption UV se situe à plus faible longueur d'onde (λ max 276nm, figure 6) a été irradié en solution dans le cyclohexane au moyen d'une lampe basse pression type HANAU (λ : 254nm) en filtrant par le quartz. On obtient dans ce cas le carbure 18 (28), provenant d'une décarboxylation analogue à celle observée pour les esters 10 (a et b) et 12, mais aussi le peroxyde 19 (29) résultant de l'autooxydation à l'air du radical 20 lors du traitement des solutions d'irradiation.

Ce peroxyde a été identifié par son analyse centésimale $C_{38}H_{26}O_2$ et sa réduction (74%) par Al li H_4 en phényl-9 fluorénol (tableau n°4).

C) Synthèse des hydrocarbures 11a et 11b

La strucutre de ces composés nouveaux est en accord avec les résultats des analyses centésimales et les données spectroscopiques : absorptions ultra-violettes (analogues à celle du pentaphénylcyclopentadiène 5 (figure 6) et spectre de RMN (tableau n° 4). Pour confirmation, nous avons effectué une synthèse indépendante de ces hydrocarbures en faisant agir l'halogénure d'alkyle RX convenable sur le pentaphénylcyclopentadiènyl-lithium en solution dans le diglyme (figure 15)



5 11a (63%) 11b (50%)

figure 15

Photodécarboxylation des esters 10 (a et b), 12 et 17

Tableau n° 4

ester	solution benzènique de 10a	solution benzènique de 10b	solution benzènique de 12	solution de 17 dans le cyclohexane
conditions d'irradiation	SP 500 Philips verre 4h	SP 500 Philips verre 2h	SP 500 Philips verre 1h30	lampe basse pression quartz 45mn
hydrocarbure obtenu	11a	11b	13	18 (33%), (28)
rendement	75%	82%	62%	F 82-83°C
F inst	162-164°C	172-174°C	240-242°C	F_1 84°C
% CO_2	81%	52%		
analyse C% cal; tr	93,87 ; 93,8	93,63 ; 93,8	94,28 ; 94,14	spectre de RMN ($CDCl_3$)
H	6,13 ; 6,1	6,38 ; 6,3	5,72 ; 5,87	1s (3H) à
spectre IR (KBr)	2970,2920	2960,2925	2970,2920	δ = 1,95ppm
ν CH aliphat.	2860cm^{-1}	2875cm^{-1}	2850cm^{-1}	+
ν C=C conj.	1620,1600cm^{-1}	1600,1575cm^{-1}	1600cm^{-1}	19 (16%) (29)
spectre UV éther (figure 6)	327(3,87)	330(3,90)	336(4,07)	$C_{38}H_{26}O_2$
λmax nm, $\log \varepsilon_{max}$	244(4,45)	245(4,44)	252(4,68)	
spectre de RMN($CDCl_3$) signaux		un triplet(3H) centré à δ = 0,95ppm		
méthyle ou éthyle	1s (3H) à δ = 1,70ppm	un quadruplet (2H) centré à δ = 2,25ppm	1s (3H) à δ = 1,85ppm	
protons aromatiques	m entre 6,6 et 7,5ppm (25H)	m entre 6,6 7,5ppm (25H)	m de 6,4 à 7,8ppm (21H) et m de 8,4 à 8,6ppm (2H)	

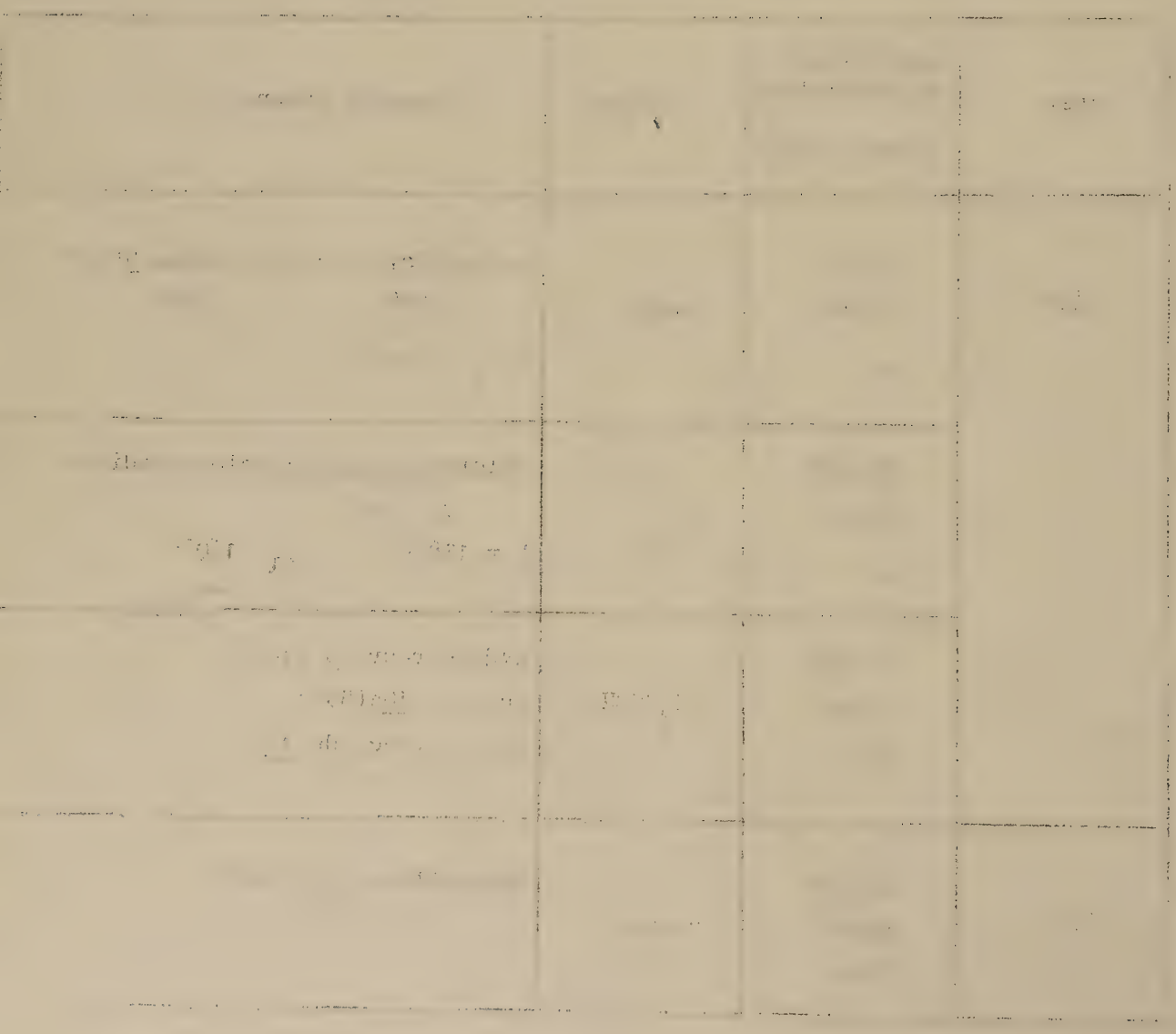
3) Interception des radicaux cyclopentadiènyle 14 et fluorényle 20 par le solvant (cumène, CCl_4 ou CH_3COOH) lors de la photolyse des esters 10a et 17

Les différents composés obtenus, dans ces conditions, ont été identifiés à des échantillons authentiques par spectre IR et point de fusion. (tableau n° 5);

Irradiation des esters dans divers solvants

Tableau n° 5

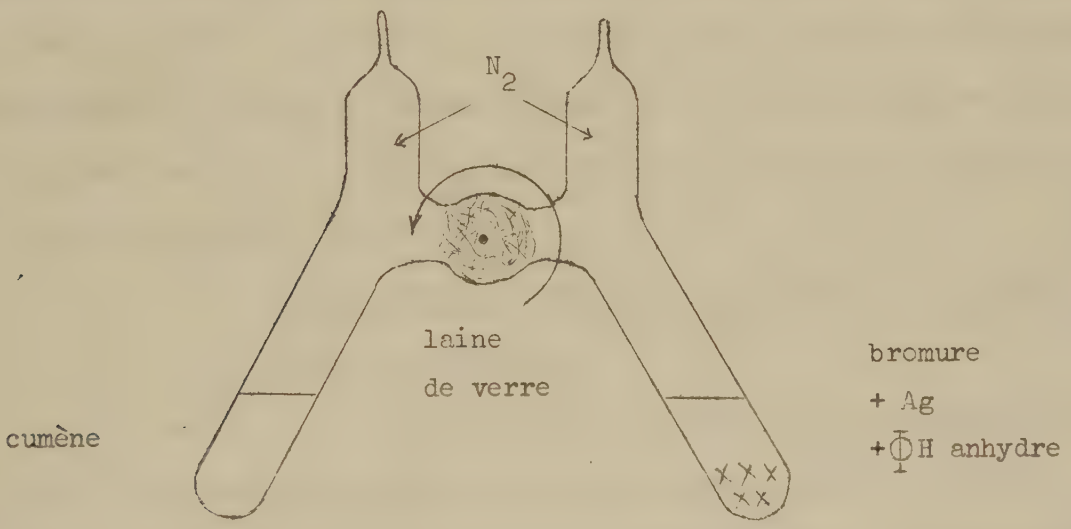
ester	conditions d'irradiation (lampe, durée)	solvant	composés obtenus
10a	SP 500 verre 2h	cumène	pentaphénylcyclopentadiène 5 (59%) F 253°C F_1 255°C CO_2 (87%)
	SP 500 pyrex 9h	CCl_4	chloropentaphénylcyclopentadiène 9 (42%) F = 158°C F_1 160°C
	SP 500 verre 5h	CH_3COOH	hydrocarbure 5 (14%) acétate 10a (55%) pas de trace de 11a
17	SP 500 pyrex 75mn	cumène	hydrocarbure 21 (40%)



4) Action du cumène sur le pentaphénylcyclopentadiènyle 14 produit chimiquement

Dans l'une des branches d'un tube en H (figure) scéllé sous azote, est d'abord préparé le radical 14 par action de l'argent moléculaire en excès (0,0315gr) sur une solution benzénique de bromopentaphénylcyclopentadiène [0,070gr dans 5cm^3 de⏀H, (14)], selon la méthode de K. ZIEGLER (14)

Au bout de 2 heures de chauffage à 60°C, la solution rouge du radical 14 est transvasée dans la 2ème branche contenant le cumène fraîchement distillé (5cm^3). Le mélange est abandonné une nuit, puis le tube est ouvert et après



évaporation du solvant, la chromatographie préparative sur couche mince de silice livre 0,038gr (57%) de carbure 5 F = 254°C

5) Irradiation de l'acétate de méthyl-1 tétraphényl-1,2,3,4 cyclopentadiènol-1 : 22

Une solution désoxygénée de 0,042gr d'acétate 22 dans 0,5cm^3 de benzène spectroscopique, est irradiée à la"SP 500" dans un tube de RMN. Au cours de la réaction, l'enregistrement de spectres de RMN (référence : C_6H_6 δ = 7ppm) indique la diminution progressive des signaux méthyles de l'acétate (δ =1,5 et 1,65ppm) et l'apparition simultanée :

- des deux singulets (δ =1,35 et 13ppm) de l'acide acétique en solution benzènique

- d'un singulet àδ = 5,75ppm attribué aux deux protons éthyléniques du fulvène.

Après la disparition totale de l'acétate 22, la solution orange est chromatographiée sur couche mince de silice. On obtient 0,032gr (86%) de tétraphényl-2,3,4,5 fulvène 32 F = 212°C identifié par spectre IR et point de fusion(32).

III Comportement photochimique des éthers.

Photolyse du biphényle-2,3 triphényl-1,4,5 méthoxy-1 cyclopentadiène 2b.

Une solution désoxygénée de 0,077gr de l'éther benzo 2b dans 50cm^3 de benzène est irradiée à la SP 500 pendant 15mn, en filtrant par du verre. On évapore le solvant et le carbure 3 qui cristallise de l'éther est lavé au méthanol : rendement 0,055gr (76%),F inst 222,223°C. Pas de dépression à l'épreuve du point de fusion de mélange avec le carbure 3 préparé par réduction du chlorure 39, même spectre IR.

Photolyse du biphénylène-2,3 diphényl-1,4 p.tolyl-5 méthoxy-1 cyclopentadiène 27.

Une solution de 0,160gr d'éther tolylé benzo 27 dans 50 cm^3 de benzène est irradiée sous azote pendant 15mn en filtrant par du verre. On évapore le solvant et le produit qui cristallise de l'éther est lavé au cyclohexane. On obtient 0,110gr de carbure 28 (73%) F 182-183°C.

- Analyse calc.% : C 94,28 H 5,78
  tr : 94,00 5,90
- spectre IR (KBr) : bandes à 2910 et 2850cm^{-1} (ν C-H aliphatiques)
  1600cm^{-1} (ν C=C conj.)
- spectre de RMN ($CDCl_3$) 1s (3H) à δ = 2,1ppm (CH_3)
  1s (1H) à δ = 5,35ppm proton alicyclique
  H aromatiques : multiplets de 6,7 à 7,9ppm(20H)
  de 8,4 à 8,8ppm (2H)
- spectre UV (Et_2O) λ max nm (log ε max) : 3,48(4,15) ; 253(4,67)

Photolyse du méthoxy-1 triphényl-1,2,3 indène 29

On fait barboter pendant 30mn un courant d'azote dans un tube de RMN contenant une solution 0,040gr d'éther 29 F 134°C (39) dans le toluène D_8. Le tube est bouché à la paraffine et irradié à la SP 500 pendant deux heures à -78°C, en comparant toutes les 1/2 heures le spectre de RMN à celui de la solution avant irradiation. On constate que le pic correspondant au OCH_3 de l'éther 29 (δ = 3,1ppm) a diminué de moitié, et qu'il apparait simultanément deux singulets correspondant : l'un à δ = 4,65ppm au proton alicyclique du carbure 31, l'autre à δ= 8,4ppm aux deux protons du méthanal formé. La solution est encore irradiée deux heures jusqu'à disparition totale de l'éther 29. La séparation chromatographique sur couche mince de silice livre 0,033gr (90%) de carbure 31 (36) identifié par point de fusion : F 133°C et spectreIR.

Photolyse du méthoxy-9 phényl-9 fluorène 30.

On procède comme ci-dessus à l'irradiation suivie par RMN, d'une solution de 0,058gr d'éther 30 (40) en solution dans le toluène D_8 à -78°C. Au bout de deux heures d'irradiation (SP 500), le signal méthoxy de l'éther 30 (δ = 2,85ppm) a diminué environ de 40%. Simultanément sont apparus deux nouveaux singulets dans le spectre RMN de la solution correspondant :

- à 8,4ppm (2H) aux protons du méthanal
- et à 4,65ppm (1H) au proton alicyclique du carbure 21. La solution

est encore irradiée 3 heures puis chromatographiée sur couche mince de silice. On obtient ainsi 0,033gr (64%) de phényl-9 fluorène 21, F = 143°C (37) identifié par point de fusion et spectre IR.

Dans une autre expérience, l'irradiation (lampe plongeante Hanau basse pression λ > 254nm, pyrex, température ordinaire) pendant 15mn d'une solution de 0,050gr d'éther 30 dans 200cm^3 de cyclohexane, a fourni 0,039gr (78%) de carbure 21 .

Photolyse d'une solution concentrée d'éther 30 en présence d'oxygène

L'irradiation (SP 500, pyrex, température ordinaire) pendant 15 mn

d'une solution benzènique ($0,5cm^3$), non désoxygénée de 0,044gr d'éther 30 fournit, à côté de 0,011gr (28%) de carbure 21 , 0,09gr (22%) de peroxyde 19 (29) tous deux identifiés par point de fusion et spectre IR.

Irradiation de l'éther 4b en solution acétique

Une solution désoxygénée de 0,100gr d'éther 4b dans $20cm^3$ d'acide acétique glacial est irradiée 15mn à la SP 500 en filtrant par le verre. La solution est reprise à l'éther, lavée à l'eau puis au bicarbonate jusqu'à neutralité, séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée. La chromatographie sur couche mince de silice, de la solution livre 0,078gr de pentaphénylcyclopentadiène 5 (83%), sans que puisse être décelée aucune trace de l'acétate 10a.

Références bibliographiques

(1) -C. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. AUBRY, Bull,Soc,Chim,Fr, 1954,1201.

-J-J. BASSELIER et M.J. SCHOOL, comptes rendus,1964, 258, 6463.

(2) -J.G. CALVERT, J.N. PITTS, Photochemistry Wiley N.Y. ,1966,443.

(3) -D. BRYCE-SMITH , J. Chem. Soc. D, 1965,1712.

(4) -B. DANIELLI, P. MANITTO et G. RUSSO, Chem.et Ind., 1969,329.

(5) -J-J. BASSELIER et J.C. CHERTON , Comptes rendus, 1969, 269, 1412.

(6) -J. AUBRY, thèse , Paris, 1957.

(7) -C. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, Comptes rendus,1961,253, 2441.

(8) -C. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, Comptes rendus,1963,2967.

(9) -J. LIFSCHITZ et CH. L. JOFFE, Ber, 1919,52, 1919.

-J. LIFSCHITZ, Ber, 1925, 58, 2434.

(10) -C. DUFRAISSE, G. RIO et A. LIBERLES, Comptes rendus, 1963, 256, 1873.

(11) -K. ZIEGLER et L. EWALD, Ann. Chem.,1929,473, 163.

(12) -W. BROSER, H. KURRECK et P. SIEGLE, Ber,1965,98 n°1, 11à 23.

(13) -E. MULLER et I. MULLER RODLOFF, Ber, 1936,69, 655

(14) -K. ZIEGLER et B. SCHNELL, Ann, Chem.,1925,445, 226 à 282.

(15) -J.K. ROYAL, G.K. ROLLEFSON, J. Amer. Chem. Soc., 1941,63, 1521.

(16) -M.H. WIJNEN, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 2394.

(17) -T.O. MEIGGS et S.I. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1989.

(18) -R. BEUGELMANS, M.T. LE GOFF, H.C. de MARCHEVILLE, Comptes rendus,1969,269,1412.

(19) -B. MATUSZEWSKI, R.S. GIVENS, C. NEYWICK, J.Amer.Chem.Soc.,1973,95,595.

(20) -I.S. KRULL et D.R. ARNOLD, Tetrahedron Letters, 1969,16,1247.

(21) -J.N. PITTS, Jr, R. SIMONAITIS et J.M. VERNON, Tetrahedron Letters, 1965,36,3029

-R. SIMONAITIS et J.N. PITTS,Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1968,90,1389

(22) -R.H.LINELL, W.A.NOYES, J. Amer. Chem. Soc.,1950,72, 3863.

(23) -G.W. PEROLD et G. OURISSON, Tetrahedron Letters, 1969,44,3871.

(24) -O.J. WALKER et G.L.E. WILD, J. Chem. Soc.,1937,1132.

(25) -B.C.L. WEEDON, quart. Revs, 1952,6,380;

(26) -M.S. KHARASCH et M.T. GLADSTONE, J.AmerChem.Soc.,1943,15,65.

(27) -J. SCHMIDT et R. METZGER, Ber.,1906,39,3897

(28) -J.R.DICE, T.E. WATKINS, H.L. SCHUMAN, J. Amer. Chem. Soc.,1950,72,1738

(29) -K. ZIEGLER, Ber.,1932,65B , 628

(30) -S.FUJITA, Y. OZAKI et H. NOZAKI, Bull. Chem. Soc. Jap.,1972,45, 2571

(31) -J.G. CALVERT et J.N. PITTS, Photochemistry Wiley N.Y.,1966,434.

(32) -W. DILTEY et P. HUCHTEMANN, J.Prakt. Chem., 1940,238.

(33) -C. DUFRAISSE, A. ETIENNE, J. AUBRY, Comptes Rendus,1954,239,1170.

-C. DUFRAISSE, A. ETIENNE, J. AUBRY, Bull.Soc.Chim.,1954,21,1201.

(34) -A. RANJON, Comptes Rendus,1959,248,1834.

-G. RIC et A. RANJON, Comptes Rendus,1962,254,2997.

(35) -C.F.H. ALLEN et J.A. Van ALLAN, J.Amer.Chem.Soc.,1943,65,1384

(36) -K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, Ber., 1929,62,1768.

(37) -C.K. INGOLD et J.A. JESSOP, J. Chem. Soc.,1930,1,708.

(38) -R. BRESLOW, H.W. CHANG, J.Amer.Chem.Soc., 1961,83,3727.

(39) -M. VAILLANT, Ann. Chim., Paris 9,1954, 5 à 49

(40) -A. KLIEGL, Ber, 1905,38,284

(41) -H.E. ZIMMERMAN et V.R. SANDEL, J.Amer.Chem.Soc.,1963,85,915.

(42) -C.WALLING, H.P.WAITS, J.MILOVANOVIC et C.G.PAPDIAONNOU, J.Amer.Chem.Soc.,1970, 92,4927

(43) -W.BARTOCK, P.J.LUCCHESI et N.S.SNIDER, J. Amer.Chem.Soc.,1962,84,1842.

-T.FÖRSTER, Z. Elektrochem.,1950,54,42.

CHAPITRE III

Structure des carbinols et des éthers "iso" et "benzo" (tableau n°1)

I Rappel sur la photooxygénation de polyarylcyclopentadiènols

II Structure des composés "iso" 1, 8, 15 et 16 (a et b)

(figure 4 et tableau n°2)

A) Carbinols

1) Photooxygénation

2) Structure des furannes 14b et 14c

Photooxydation des phènecyclones 20b et 20c

B) Ethers

III Structure des composés "benzo"

A) Carbinols "benzo"

1) Photooxygénation des alcools benzo 2a, 10a et 17a.

(figure 8 et tableau n°3)

2) Cas du mélange de carbinols "benzo" 18a + 19a.

3) Synthèses indépendantes des isomères "benzo de type A".

2a, 9a, 17a et 18a (figure 10).

4) Structure des furannes 27a et 27b

a) Oxydation chromique

b) Photooxygénation de 27a. Oxydation par l'eau oxygénée

B) Structure des éthers "benzo" (figure 16).

CHAPITRE III

Structure de carbinols et d'éthers biphénylène-3,4 , triaryl-1,2,5 cyclopentadièniques "iso" et biphénylène 2-3 triaryl-1,4,5 cyclopentadièniques "benzo" (Tableau n°1).

Dans ce chapitre sont rassemblées les démonstrations de structure des composés nouveaux rencontrés aux chapitres I et II. Nous commencerons par le cas des différents carbinols "iso" puis celui de leurs isomères "benzo" obtenus -soit photochimiquement, soit chimiquement. La structure des éthers méthyliques "iso" et "benzo" correspondants en découle ensuite naturellement.

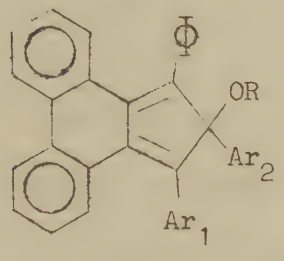
Les carbinols biphénylène-3,4 triaryl-1,2,5 cyclopentadièniques "iso" diversement substitués, ont été préparés (partie expérimentale du chapitre I) par action des aryllithiums convenables sur les phènecyclones correspondantes. Pour confirmer la position des différents groupements aryles dans ces carbinols "iso", nous avons eu recours à leur photooxydation sensibilisée suivie d'une scission acide des composés obtenus [(1) à (6)] .

La même séquence réactionnelle (photooxydation puis hydrolyse acide) a été employée pour localiser les groupements aryles chez les carbinols "benzo" dont la structure semblait, à priori, délicate à élucider par des procédés physico-chimiques (IR, UV, ou RMN). Les structures ainsi déterminées ont pu être corroborées par synthèse indépendante dans le cas des carbinols "benzo de type A " (2a et 17a) , (Tableau n°1)

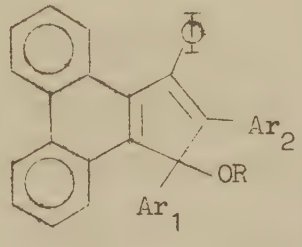
Structures de carbinols et éthers étudiés dans ce chapitre.

Tableau n°1

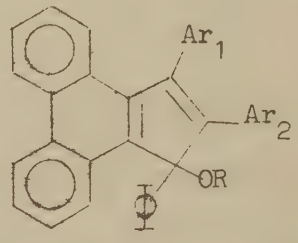
composés "iso"



composés "benzo de type A"



composés "benzo de type B"

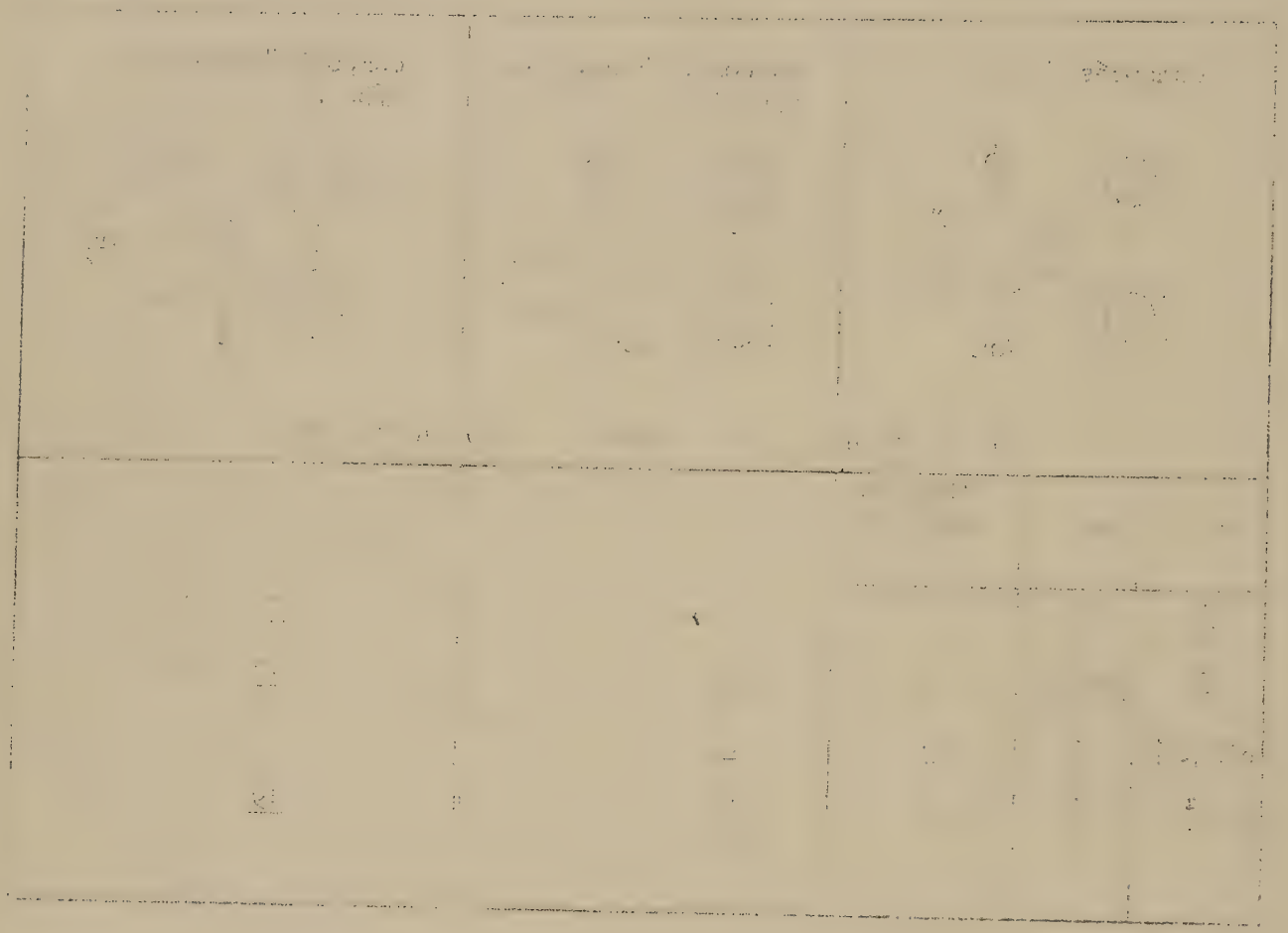


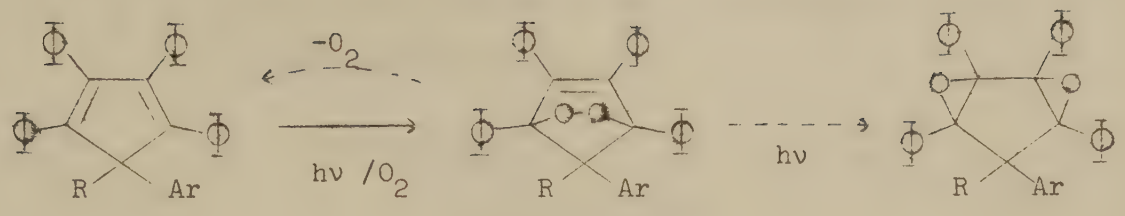
a) R = H et b) R = CH_3

Ar_1	Ar_2	éther ou carbinol					
Φ	Φ	1	2	A	≡	2	B
Φ	pCH_3Φ	8	10	A	≡	10	B
pCH_3OΦ	Φ	15	17				
pClΦ	Φ	16	18		+	19	

I Rappel sur la photooxygénation de polyarylcyclopentadiènols

De précédentes études [(7),(8),(9)] ont montré que les cyclopentadiènes aryl substitués 3 subissent la réaction de photooxygénation directe ou sensibilisée (10). Les produits généralement obtenus sont : les endoperoxydes 4 où le pont oxygéné est fixé aux deux extrémités de l'enchaînement diènique , ou des composés en dérivant photochimiquement ou thermiquement. (figure 1).



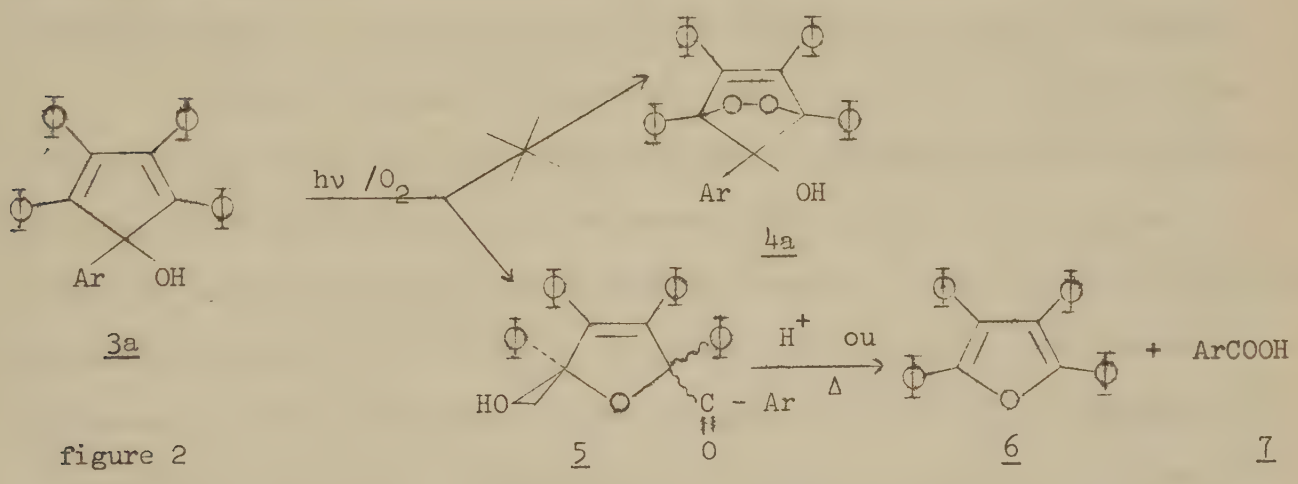


3 4

R = H , Cl, , CH_3 , C_2H_5 , Φ

figure 1

En revanche, la photooxygénation des polyarylcyclopentadiènols de type 3a (R = OH) ne conduit pas aux endoperoxydes de type 4a (R = OH) attendus, mais aux céto-hémiacétals 5 [(4),(5)] . Ces derniers composés sont fragiles et se voient scindés soit par la chaleur, soit par les acides, en furanne 6 et acides aromatiques 7 , (2) , (figure 2).



3a 5 6 7

figure 2

Il a été montré, qu'au cours de ces dégradations, c'est toujours le groupement aryle initialement porté par le carbone méthènique du cyclopentadiènol, qui se trouve expulsé sous forme d'acide aromatique (2) , (figure 2).

Nous avons mis à profit la spécificité de cette réaction pour identifier dans nos carbinols les groupements aryles portés par le même carbone que l'hydroxyle.

II Structure des composés "iso" (1, 8, 15 et 16, a et b) (figure 4, tableau 2).

A) Carbinols.

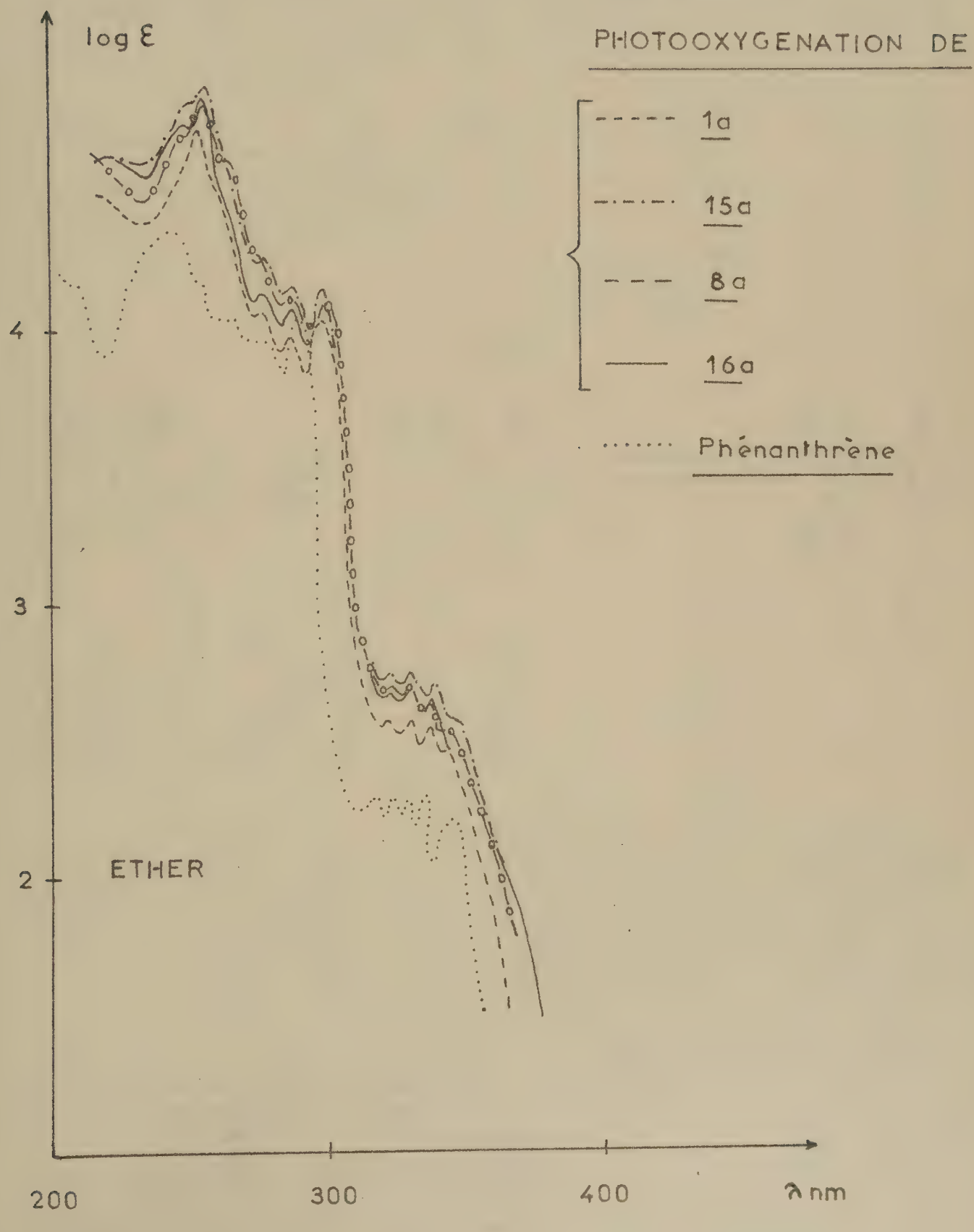
1) Photooxygénation.

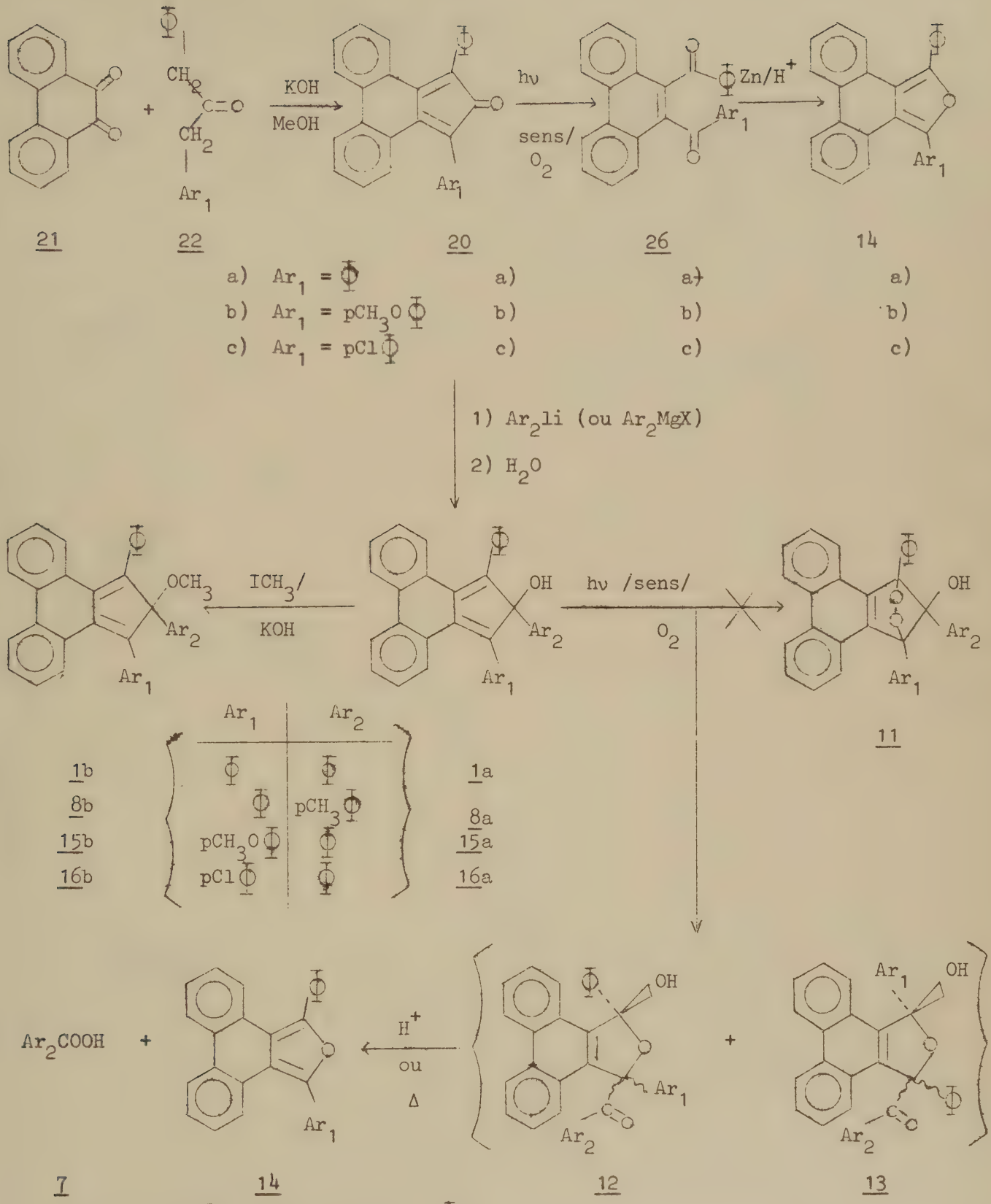
Les alcools 1a, 8a, 15a et 16a étant photosensibles (chapitre I), il importait de réaliser leur photooxydation sans qu'ils se trouvent eux mêmes irradiés. Nous avons donc procédé à leur photooxydation sensibilisée (10), en employant comme sensibilisateur coloré, le bleu de méthylène dont l'absorption lumineuse se situe à des longueurs d'onde suffisamment grandes, pour qu'il soit possible de l'irradier sélectivement. Pour cela, nous avons utilisé un arc à vapeur de mercure haute pression, et nous avons éliminé les radiations de longueurs d'onde inférieures à 500nm par l'emploi de filtres au chromate de potassium.

On isole, après photooxydation sensibilisée des alcools "iso", non pas les endoperoxydes 11 correspondants, mais, des mélanges de céto hémiacétals 12 et 13 (cis et trans) de structure phénanthrènique (spectre UV figure 3), (figure 4). Les constituants de ces mélanges étant très instables, nous n'avons pas réalisé la séparation des différents isomères, séparation qui n'est nullement indispensable dans la démonstration des structures. En effet, le chauffage, ou un traitement acide, de ces mélanges de céto-hémiacétals aboutit à des couples acide aromatique 7 -furanne 14 facilement identifiables . (figure 4 et tableau n°2)

Les furannes dissymétriques 14b méthoxylé et 14c chloré n'étaient pas connus, leurs propriétés analytiques et spectroscopiques [IR, UV (figure 5) RMN] sont en accord avec les structures proposées. Pour confirmation, nous en avons effectué une synthèse fondée sur la photooxydation des phènecyclones respectives 20b et 20c

fig. 3


PRODUITS DE
PHOTOOXYGENATION DE
1a
15a
8a
16a
Phénanthrène
log ε
4
3
2
ETHER
200
300
400
λ nm



21 22 20 26 14

a) Ar_1 = Φ
b) Ar_1 = pCH_3OΦ
c) Ar_1 = pClΦ

	Ar_1	Ar_2	
1b	Φ	Φ	1a
8b	Φ	pCH_3Φ	8a
15b	pCH_3OΦ	Φ	15a
16b	pClΦ	Φ	16a

11

7 14 12 13

a) Ar_2 = Φ
b) Ar_2 = pCH_3Φ
a) Ar_2 = Φ
a) Ar_2 = Φ

a) Ar_1 = Φ
a) Ar_1 = Φ
b) Ar_1 = pCH_3OΦ
c) Ar_1 = pClΦ

figure 4

fig 5

FURANNES ISO

------ 14a

——— 14c

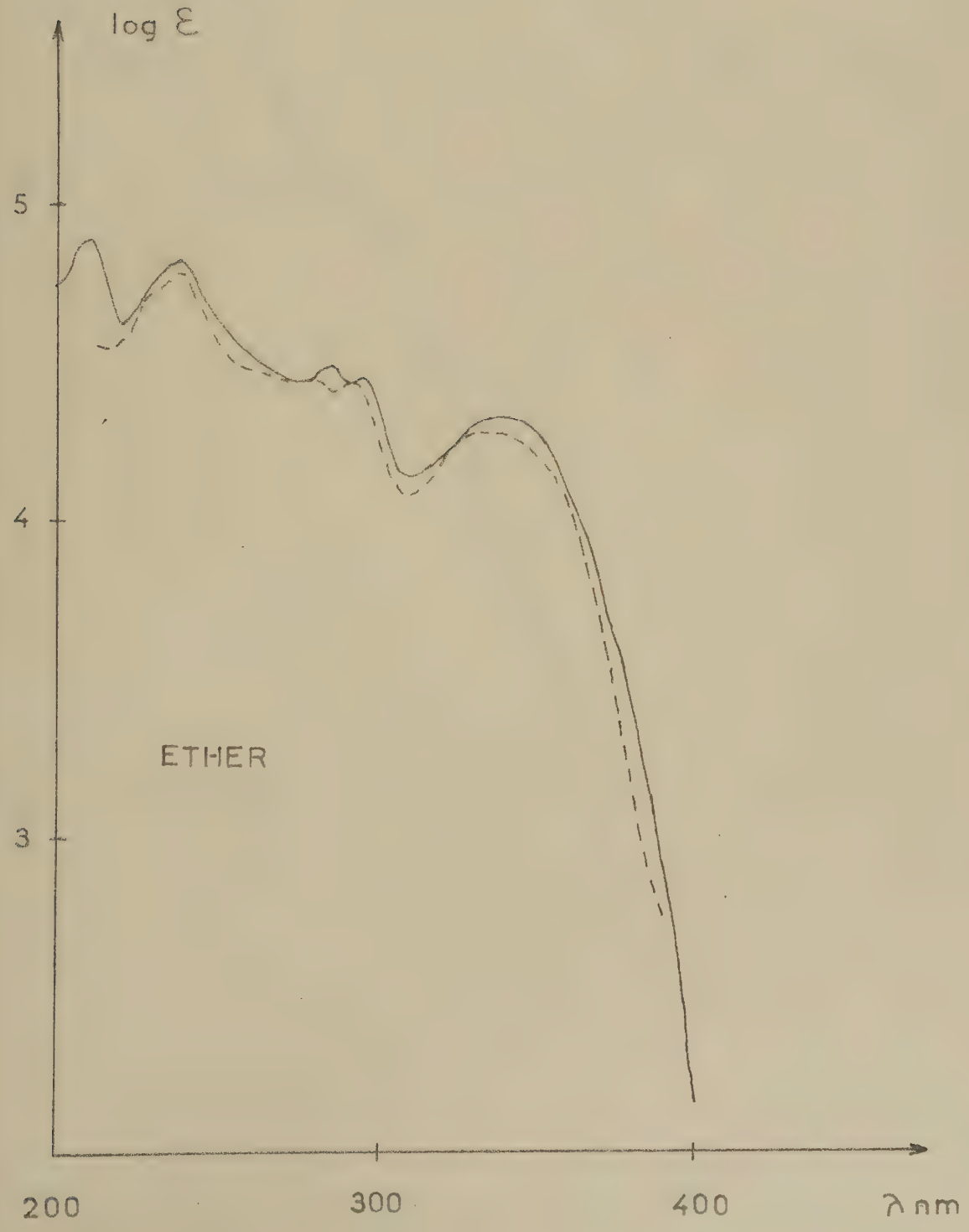
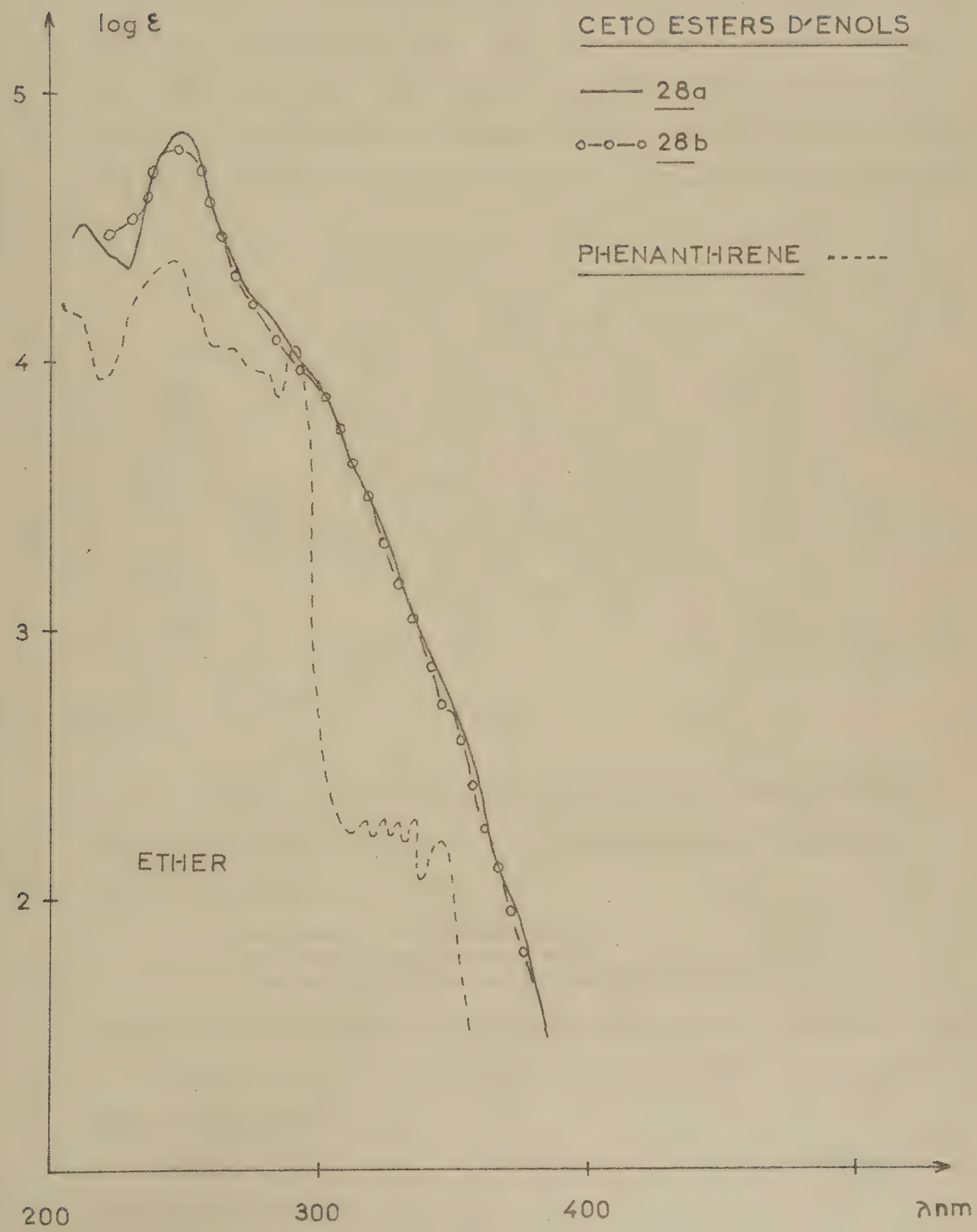


fig.12


log ε
5
4
3
2
CETO ESTERS D'ENOLS
28a
28b
PHENANTHRENE
ETHER
200
300
400
λnm

b) Photooxygénation de 27a . Oxydation par l'eau oxygénée

On constate pour la phénanthro-furanne 27a un comportement voisin de celui du tétraphénylfuranne 6 (19), ainsi, la photooxydation sensibilisée (bleu de méthylène) de 27a conduit à un mélange de composés dérivant de la fragmentation de l'endoperoxyde 1-4 30 et de l'endoperoxyde 1-2 31. On obtient, en effet, à côté de l' époxydicétone 32 (50%) dérivant de l'endoperoxyde 1-4 30 , le céto ester 28a(13%) provenant de l'endoperoxyde 1-2 31 (figure 13)

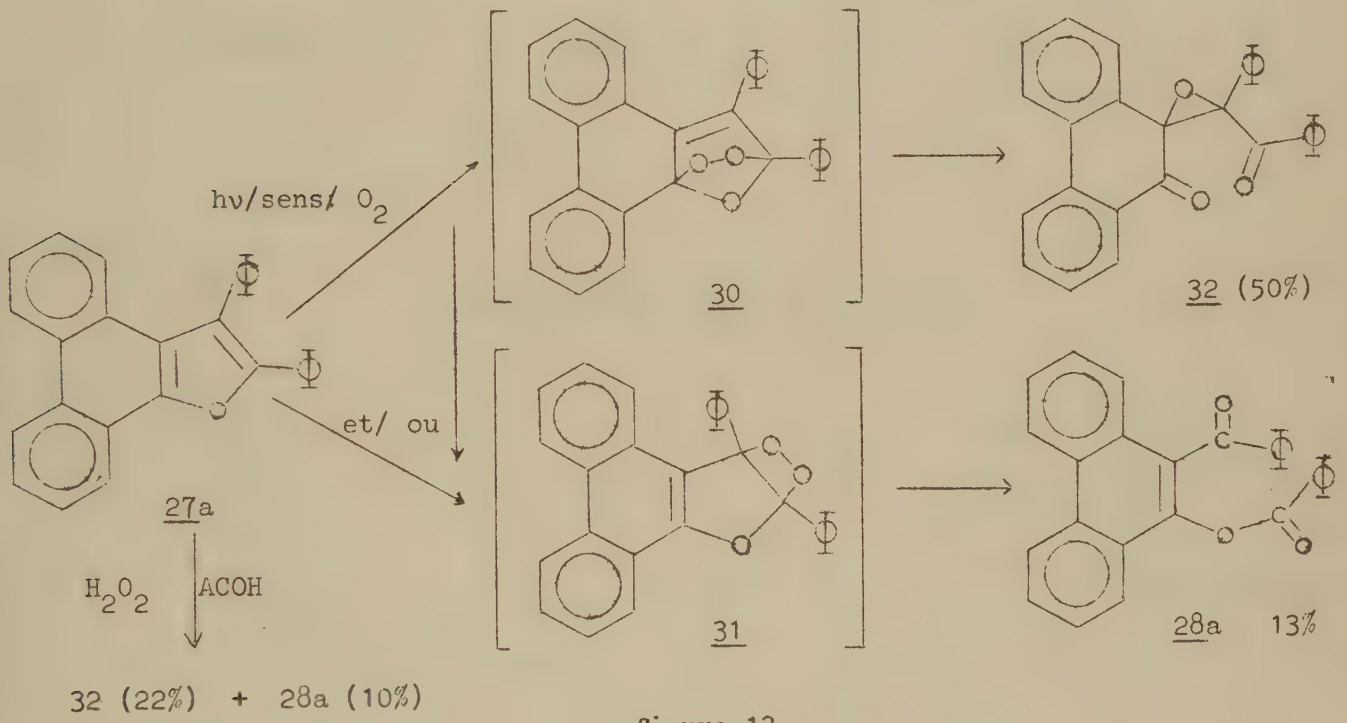


figure 13

Cette époxydicétone 32 est obtenue également (22%), à côté du céto ester d'énol 28a (10%), en oxydant le furanne 27a par l'eau oxygénée acétique [(17),(19)] (figure13).

Structure de l'époxydicétone 32

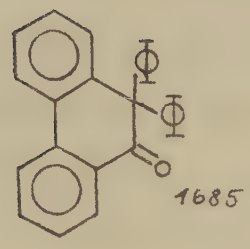
Le composé 32, isomère des endoperoxydes 30 et 31 ($C_{28}H_{18}O_3$) présente des caractéristiques spectrales de phénanthrone-10 légèrement conjuguée :

- absorption IR : ν C = O à 1670cm^{-1} au lieu de 1685cm^{-1} pour la 9,9' diphénylphénanthrone-10.

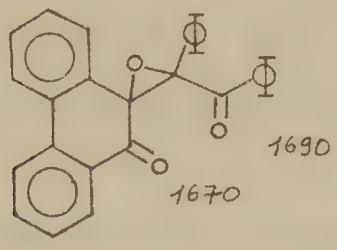
- déplacement bathochrome de phénanthrone-10, d'environ 10nm pour l'absorption UV (figure 14).

fig. 14

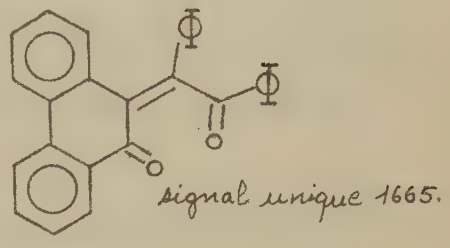
SPECTRES I.R. (KBr) ν C=O cm^{-1}



Phénanthrone

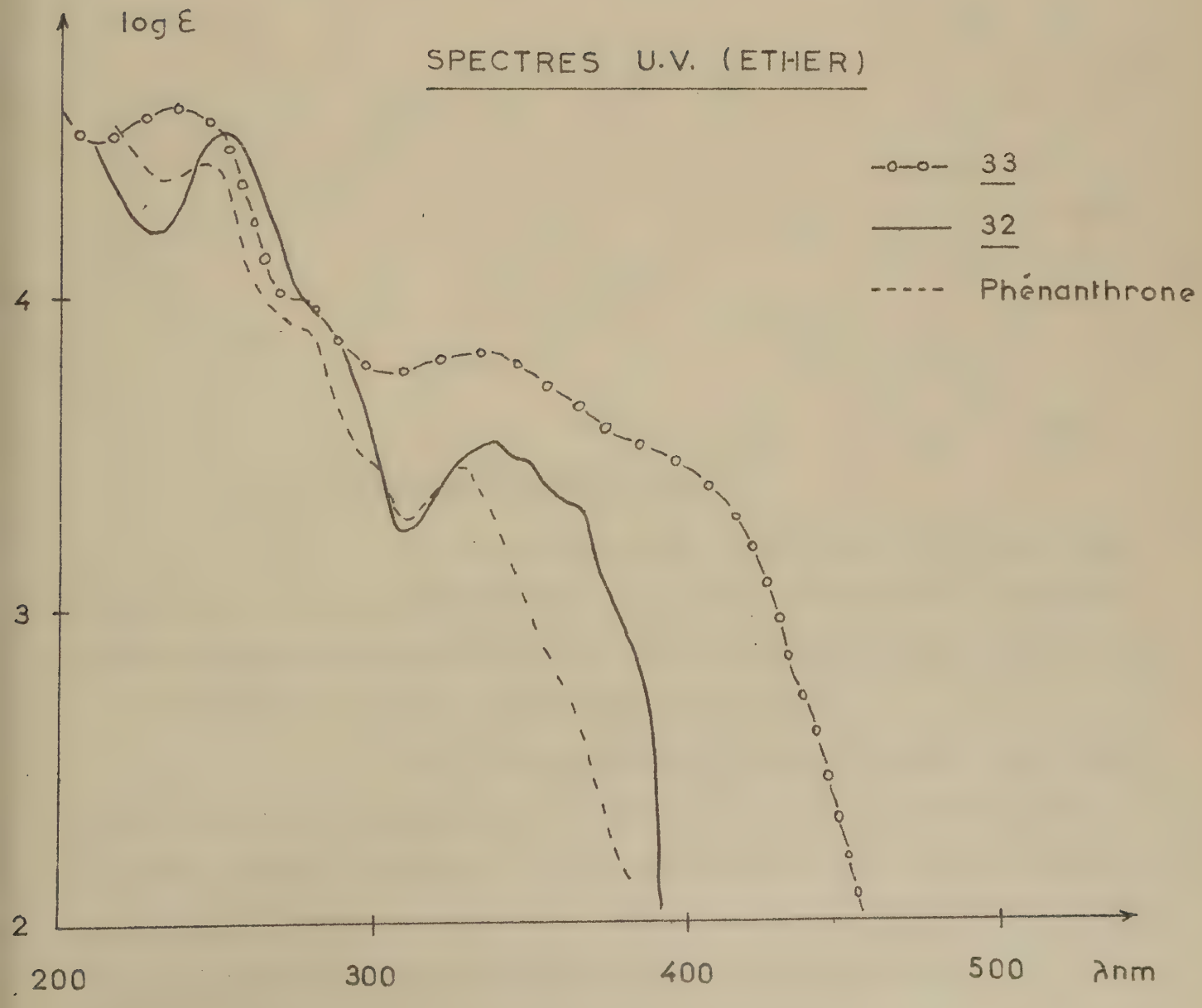


32



33

SPECTRES U.V. (ETHER)



Cette époxydicétone 32 se réduit, en outre, en le furanne 27a par le zinc acétique. (40%), (figure 15).

Ces propriétés sont toutes à rapprocher de celles qui ont été observées pour l'époxy-2-3 tétraphényl-1,2,3,4 butane dione-1-4. [(19),(17)] .

Enfin, pour en confirmer la structure, nous avons préparé, par une synthèse indépendante, ce composé 32 (45%) par époxydation à l'eau oxygénée (20) de la dicétone 33 .

Cette dicétone 33 est obtenue (59%) par photooxygénation sensibilisée (bleu de méthylène) de la cyclopentadiènone 23, récemment décrite(14), dont l'endo-peroxyde 34, instable comme ceux de la tétracyclone et de la phènecyclone [(12),(13)] se décarbonyle spontanément. (figure 15).

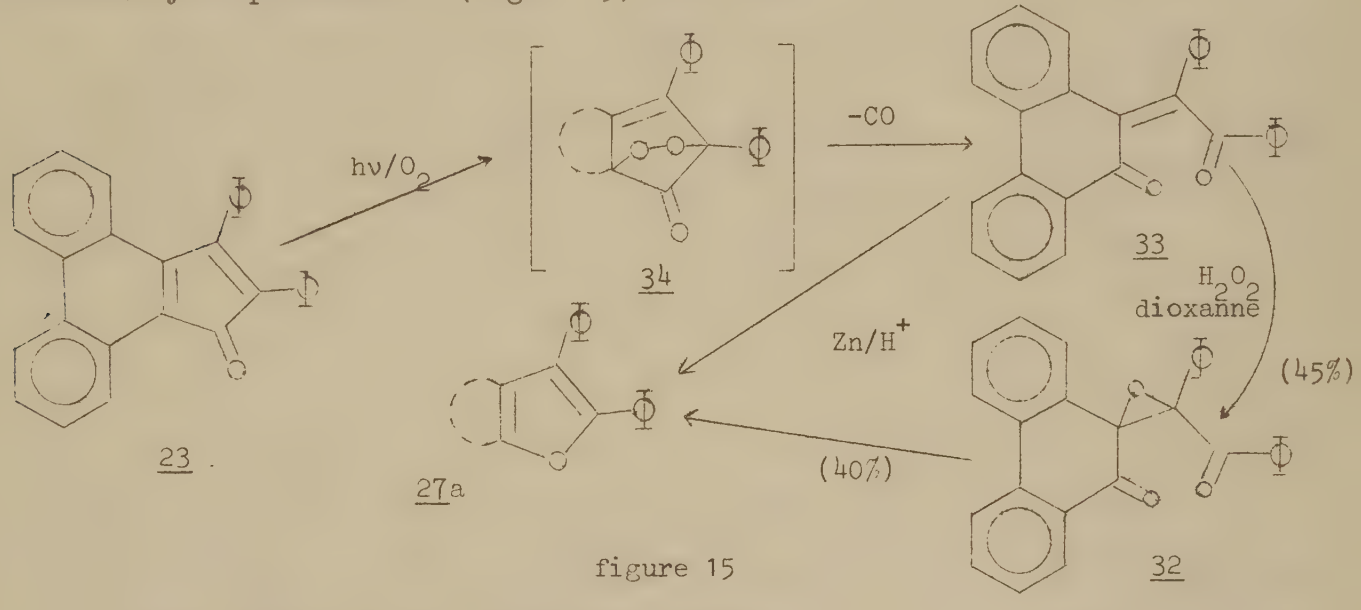


figure 15

B) Structure des éthers "benzo"

Les éthers méthyliques "benzo" : 2b, 10b, et 17b obtenus à partir des alcools correspondants 2a , 10a et 17a par synthèse de Williamson, sont identiques aux photoisomères respectifs des éthers méthyliques "iso" 1b, 8b et 15b. (figure 16 et partie expérimentale du chapitre I.)

Dans le cas du mélange de carbinols chlorés : 18a et 19a provenant de la photoisomérisation du carbinol iso 16a, la O-alcoylation de Williamson conduit à un mélange d'éthers méthyliques "benzo" des deux types A et B La résolution chromatographique de ce mélange permet d'en apprécier la composition molaire : 18b (32%) et 19b (68%), composition qui est comparable à celle du mélange

d'éthers obtenu par irradiation directe du composé "iso" 16b.

Il est à remarquer que cette méthode fournit aussi, indirectement, la composition du mélange d'alcools chlorés benzo 18a (32%) et 19a (68%) avec des résultats voisins de ceux obtenus par la méthode de dégradation photooxydante (respectivement 39 et 61%).

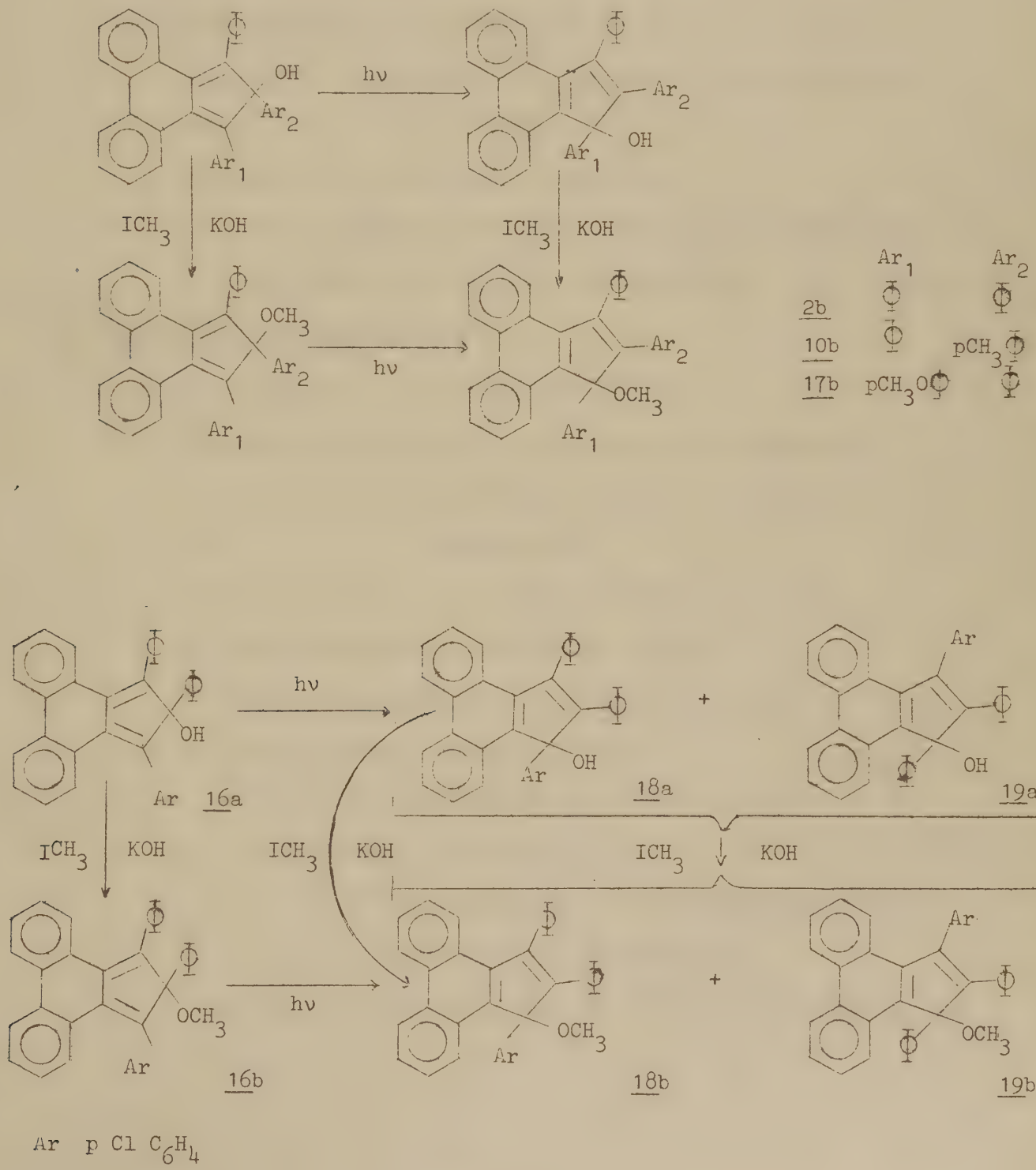


figure 16

PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III

I Méthode générale de photooxygénation sensibilisée.

II Structure des composés "iso"

A) Photooxygénation des carbinols "iso" 1a, 8a, 15a, 16a

Thermolyse (ou hydrolyse) des mélanges de céto-hémiacétals

(tableau n°4)

B) Synthèse des furannes "iso" 14b et 14c

1) Photooxygénation des phènecyclones 20b et 20c(tableau n°5)

2) cyclisation des diaryl phènanthrènes 26b et 26c (tableau n°5)

III Structure des composés "benzo"

A) Photooxygénation des carbinols "benzo"

Thermolyse (ou hydrolyse)des mélanges de céto-hémiacétals

1) Cas des carbinols "benzo de type A" 2a, 10a, 17a

(tableau n°6)

2) Cas du mélange de carbinols chlorés 18a + 19a

B) Structure des furannes "benzo" 27a et 27b

1) Oxydation chromique des furannes 27a et 27b

2) Photooxygénation du furanne 27a

3) Oxydation du furanne 27a par l'eau oxygénée

4) Synthèse de l'époxydation 32

a) Photooxygénation de la cyclopentadiènone 23

b) Epoxydation de la dicétone 33

5) Obtention du furanne 27a par réduction de la dicétone 33

Partie Expérimentale du Chapitre III .

Dans cette partie expérimentale sont essentiellement traitées les réactions de photooxygénation des carbinols "iso" et "benzo" et les déterminations de structure des furannes finalement obtenus, la synthèse des carbinols et celle des éthers correspondant ayant été traitées dans le chapitre I.

I Méthode générale de photooxygénation sensibilisée.

Nous avons employé le bleu de méthylène comme sensibilisateur, à raison d'environ 1 mole de sensibilisateur pour cent moles de composés à photooxyder.

La photooxydation des carbinols a été réalisée soit en solutions éthérées avec addition d'une solution alcoolique du sensibilisateur, soit en solutions acétoniques saturées en bleu de méthylène.

Dans le cas des phènecyclones, peu solubles dans l'éther ou l'acétone, la photooxydation a été effectuée en solutions benzéniques auxquelles est ajouté le bleu de méthylène en solution alcoolique.

La source lumineuse utilisée a été une lampe à vapeur de mercure haute pression type SP 500 Philips. Les radiaticns de longueurs d'onde inférieures à 500nm sont absorbées par un filtre minéral : solution alcaline de chromate 6M sous épaisseur de 3cm.

L'avancement des photooxydations a été suivi par spectrographie UV Visible ou par chromatographie analytique sur couche mince.

Après réaction, la solution est reprise à l'éther, lavée à l'eau pour éliminer le sensibilisateur coloré, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée à température ordinaire.

II Structure des composés "iso"

A) Photooxydation des carbinols "iso" 1a, 8a, 15a et 16a puis thermolyse (ou hydrolyse acide) des mélanges de céto-hémiacétals

La photooxydation est effectuée selon le mode opératoire susdécrit et la scission thermique (ou acide) est effectuée sur les mélanges de céto-hémiacétals (12 + 13) purifiés par lavage

Thermolyse. Les céto-hémiacétals sont chauffés progressivement jusqu'à la fusion, au bain de Wood, dans un tube à sublimer. Le chauffage est maintenu quelques mn et l'on recueille, sur le doigt de gant l'acide aromatique. La résine restant au fond du tube à sublimer cristallise de l'éther et fournit après lavage à l'éthanol le furanne de type 14.

Scission acide des céto-hémiacétals. On observe la même coupure que par thermolyse aussi bien avec les acides forts qu'avec les acides faibles.

On porte quelques secondes à l'ébullition une solution du mélange de céto-hémiacétals dans l'acétone contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, la solution est reprise à l'éther et lavée à l'eau pour éliminer HCl, puis à l'eau carbonatée. L'évaporation de la phase organique livre le furanne qui cristallise de l'éther. De la phase aqueuse alcaline on obtient, après acidification et extraction à l'éther, l'acide aromatique.

B) Synthèse des furannes "iso" 14b et 14c.

1) Photooxydation des phènecyclones 20b et 20c

On obtient par photooxydation sensibilisée (bleu de méthylène) de solutions benzèniques des phénecyclones 20b et 20c, les diaroyl phénanthrènes 26b et 26c . (Tableau n°5)

2) Cyclisation des diaroyl phénanthrènes.

La solution acétique du diaroyl phénanthrène est ajoutée à une préparation

Photooxydation des carbinols "iso". Thermolyse (ou hydrolyse) des céto-hémiacétals obtenus. Tableau n° 4

hν /sens/ O_2	1a Ar_1 = Φ, Ar_2 = Φ	8a Ar_1 = Φ, Ar_2 = pCH$_3$Φ	15a Ar_1 = pCH$_3$OΦ, Ar_2 = Φ	16a Ar_1 = pClΦ, Ar_2 = Φ
céto-hémiacétals % , F décom.	70% 178-180°C ou 230	61% 256°C	68% 240°C	60% 203-205°C
analyse C %cal; tr	85,34; 85,07	85,35; 85,07	82,74; 82,7	79,75; 79,85
analyse H	4,91; 5,06	5,17; 5,33	5,02; 5,3	4,39; 4,43
analyse O	9,75; 9,57	9,48; 9,52	12,24; 12,0	
analyse Cl				6,72; 6,99
spectre IR(KBr) ν OH	3540cm^{-1}	3560cm^{-1}	3540cm^{-1}	3430cm^{-1}
spectre IR(KBr) ν C = O	1690cm^{-1}	1680cm^{-1}	1685cm^{-1}	1680cm^{-1}
spectre UV(éther) λ max nm(log ε max) (figure 3)	338 (2,56) 331 (2,58) 323 (2,57) 300 (4,04) 288 (3,98) 278 (4,07) 255 (4,74)	338 (2,63) 331 (2,7) 323 (2,7) 300 (4,12) 289 (4,12) 278 (4,28) 256 (4,86)	338 (2,7) 330 (2,74) 323 (2,73) 300 (4,15) 288 (4,16) 277 (4,26) 256 (4,9)	338(2,65) 331(2,7) 323(2,67) 300(4,08) 289(4,08) 277(4,15) 257(4,84)
spectre de RMN (CD^{1}l$_3$) δ- OH	1H(s) à 3,92ppm	1H(s) à 3,75ppm	DMSO 1H(s) à 8,2ppm	1H(s) à 3,65ppm
H. aromat.	21H(m) de 6,9 à 7,9ppm 2H(m) de 8,6 à 8,8ppm	20H(m) de 6,8 à 7,8ppm 2H(m) de 8,4 à 8,7ppm	20H(m) de 6,55 à 8ppm 2H(m) de 8,7 à 9,1ppm	20H(m) de 6,9 à 8ppm 2H(m) de 8,3 à 8,6ppm
autres signaux		3H(s) à 2,25ppm	3H(2s) à 3,7 et 3,8ppm	
	Thermolyse (ou hydrolyse) des céto-hémiacétals précédents			
furannes 14 Ar_1 % , F	14a (11) Φ 70% , 170°C	14a Φ 60% , 170°C	14b pCH$_3$OΦ 74% , 158°C	14c pClΦ 71% , 170°C
acide 7 Ar_2 % , F	7a Φ 85% , 122°C	7b pCH$_3$Φ 30% , 179°C	7a Φ 70% , 122°C	7a Φ 70% , 122°C

d'amalgame de zinc recouverte d'eau et d'acide chlorhydrique. Le mélange est agité une nuit puis filtré sur un verre fritté. Le filtrat est repris à l'éther, lavé à l'eau puis à l'eau bicarbonatée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée. Le furanne brut qui cristallise de l'éther est purifié par chromatographie préparative sur couche mince. (Tableau n°5).

III Structure de composés "benzo".

A) Photooxydation des carbinols "benzo".

Thermolyse (ou hydrolyse acide) des céto-hémiacétals obtenus.

1) Cas des carbinols "benzo" de type A : 2a, 10a et 17a

Les techniques de photooxydation des carbinols "benzo" et de thermolyse ou de scission acide des céto hémiacétals sont les mêmes que celles précédemment décrites. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 6.

2) Cas du mélange de carbinols chlorés "benzo" 18a + 19a

L'hydrolyse de 0,050gr de mélange de céto hémiacétals obtenu par photooxydation d'un mélange de carbinols benzo(18a + 19a) conduit à 0,004gr de mélange (F 190-192°) d'acides aromatiques 7a (F 122°C) et 7d (F 239°C), et à 0,040gr d'un mélange de furannes 27d + 27a :

-F 136-140°C

-spectre IR (KBr) très voisin du spectre IR du furanne 27a mais présente une bande supplémentaire à 840cm^{-1} (ν de phényle p. substitué)

-spectre UV éther : λ max 360 , 325 ,262 ,252 ,(cf spectre de 27a et 27d)

-analyse

% calculés	C	H	Cl
27a	90,78	4,9	0
27d	83,06	4,24	8,75
% tr (mélange)	85,3	4,6	5,6

Cette composition centésimale du mélange correspond à la composition molaire en furannes : 27a 39% et 27d 61% (à partir du % de Cl)

Synthèse des furannes 14b, et 14c "iso".

Tableau n°5

h ν/sens/ O_2 des phénecyclones ↓	Phénecyclone 20b méthoxylée	Phénecyclone 20c chlorée
diaroyl phénanthrènes % , F (spectre UV fig7)	26b 82% , F 162-164°C	26c 85% , F = 198-200°C
analyse C% cal,tr	83,63 ; 83,40	79,91 ; 79,69
analyse H	4,84 ; 5,10	4,07 ; 4,07
analyse O	11,53 ; 11,6	7,6 ; 7,64
analyse Cl		8,42 ; 8,6
spectre IR(KBr) ν C = O	$1665cm^{-1}$	$1665cm^{-1}$
ν C = C	$1600cm^{-1}$	$1585cm^{-1}$
spectre de RMN ($CDCl_3$)	3H (s) à δ = 3,9ppm (OCH_3) 15H (m) de 6,6 à 8ppm 2H (m) de 8,8 à 9,1ppm	
cyclisation des diaroyl phénanthrènes en furannes	furanne méthoxylé 14b 30% , 156-158°C	furanne chloré 14c 42% , F 168-170°C
analyse C% cal, tr	86,97 ; 87,12	83,06 ; 83,1
analyse H	5,03 5,1	4,24 ; 4,28
analyse O	7,99 7,81	
analyse Cl		8,75 ; 8,58
IR (KBr)	ν C = C $1600cm^{-1}$ ν C - O - C $1250\ cm^{-1}$	ν C = C $1600cm^{-1}$ ν C - O - C $1235cm^{-1}$
RMN ($CDCl_3$)	3H (s) à δ = 3,94ppm (OCH_3) 17H (m) de 6,9 à 8,2ppm	

Photooxydation des carbinols "benzo"

Thermolyse (ou hydrolyse) des céto-hémiacétals obtenus

Tableau n° 6

h ν/sens/O_2 ↓	2a Ar_1 = Φ, Ar_2 = Φ	10a Ar_1 = Φ, Ar_2 = pCH_3Φ	17a Ar_1 = pCH_3OΦ, Ar_2 = Φ	18a Ar_1 = pClΦ / 19a⁺ Ar_2 = Φ
céto-hémiacétals % , F décomp.	63% 230°C	60% 205°C	69% 216-218°C	60% 190-192°C
analyse C % calc;tr	85,34 ; 85,16	85,35 ; 85,49	82,74 ; 82,8	79,75 ; 80,05
analyse H	4,91 ; 5,06	5,17 ; 5,23	5,02 ; 5,3	4,39 ; 4,51
analyse O	9,75 ; 9,76	9,48 ; 9,59		
analyse Cl				6,72 ; 6,64
spectre IR(KBr) ν OH	3570, 3430cm^{-1}	3460, 3420cm^{-1}	3580, 3420cm^{-1}	3540, 3450cm^{-1}
spectre IR(KBr) ν C=O	1690, 1670cm^{-1}	1670cm^{-1}	1660cm^{-1}	1680cm^{-1}
Spectre UV (éther) λmax nm,(log ε max)	301(4,21) 245(4,5)	302(4,15) 246(4,6)		302(4,1) 246(4,53)
spectre de RMN $CDCl_3$ δ OH		1H(s) à 4,65ppm échang. CF_3COOH	1H(s) à 4,8ppm échang. par D_2O	1H(s) à 4,75ppm échang. par D_2O
spectre de RMN $CDCl_3$ H aromat.		22H(m) de 6,8 à 8,1ppm	22H(m) de 6,9 à 8ppm	22H(m) de 6,8 à 8,1ppm
spectre de RMN $CDCl_3$ autres signaux		3H(s) à2,2ppm	3H(s) à 3,7ppm	
↓	Thermolyse (ou hydrolyse) des céto-hémiacétals précédents			
furannes 27 Ar_2 % ; F inst.	27a (15),(16) Φ 70% ; 200-202°C	27b pCH_3Φ 90% ; 120°C	27a Φ 71% ; 200-202°C	27a + 27d Φ pClΦ F 136-140°C
spectre IR(KBr) ν C = C	1600,1650cm^{-1}	2850,2920cm^{-1} CH_3 1650,1620cm^{-1}		
spectre UV(éther) λ max nm(log ε max)	360(3,7);326(4,4) 263(4,6);255(4,6)	363(3,7);328(4,42) 265(4,6);256(4,66)		
RMN ($CDCl_3$)	15H(m) de 7 à 7,8ppm 2H(m) de 8,4 à 8,8ppm	3H(s) à =2,35ppm 15H(m)de 7 à 7,9ppm 2H(m) 8,5 à 8,9ppm		
+ acides aromatiques 7 Ar_1COOH	7a 30%	7a 23%	7C(Ar_1=pCH_3OΦ) (41%) identifié par (F,IR,RMN)	7a (Ar_1 = Φ) + 7d (Ar_1 =pClΦ) F 190-192°C

B) Structure des furannes "benzo" 27a et 27b.

1) Oxydation chromique des furannes 27a et 27d

a) à une solution de 0,030gr de furanne 27a dans $5cm^3$ de CH_3COOH, on ajoute un excès d'acide chromique. La solution est agitée à température ordinaire jusqu'à disparition de furanne (3 à 4h), puis étendue d'éther et lavée à l'eau, et enfin chromatographiée sur couche mince. On obtient 0,018gr (56%) de céto-ester d'énol 28a:

- F 182-183°C
- analyse ($C_{28}H_{18}O_3$), calc % : C 83,56 H 4,51 O 11,93
  tr % 83,40 4,75 11,85
- spectre IR (KBr), bandes à 1740 cm^{-1} (νC= O d'ester)
  1670 cm^{-1} (νC= O de benzoyle conj.)
  1620 et 1590 cm^{-1} (ν C=C conj.)
  1240 cm^{-1} (ν C-O-C d'ester)
- spectre UV (éther), (figure 12)
  λ nm, (log ε) : épaulements 348 (2,7)
  298 (3,96)
  maximum 258 (4,83)
- spectre de RMN ($CDCl_3$) : 16H (m) de 7,2 à 8,1ppm.
  2H multiplet centré à 8,6ppm.

b) De façon analogue, le furanne 27b a été oxydé (58%) en le céto ester 28b :

- F : 238-240°C
- analyse ($C_{29}H_{30}O_3$) calc % : C 83,63 H 4,84 O 11,53
  tr 83,54 4,78 11,68
- spectre IR (KBr) bandes à 2920, 2850 cm^{-1} (ν CH aliph.)
  1740 cm^{-1} (ν C = O ester)
  1680 cm^{-1} (ν C = O benzoyle conj.)

1620, 1605 cm^{-1} (ν C = C conj)

1240 cm^{-1} (ν C - O - C)

- spectre UV (éther) (figure 12)

λ nm ,(log ε) épaulements 348 (2,74) , 300 (2,92)

maximum 250 (4,86)

- spectre de RMN ($CDCl_3$) : 3H (s) à 2,73ppm

15H (m) de 7,1 à 8 ppm

2H (m) de 8,6 à 8,9ppm

Saponification du céto ester d'énol 28b

0,044gr de céto-ester d'énol 28b sont agités sous azote pendant 1h dans $20cm^3$ de potasse méthylique 1M. La solution qui a jauni est étendue d'éther, lavée à l'eau puis à l'acide chlorhydrique dilué, sechée sur sulfate puis chromatographiée. On isole 0,023gr (75%) du composé 29, F 138-140°C

-spectre de masse : ion moléculaire 298

-spectre IR (KBr ou $CHCl_3$) bandes à 1620-1610cm^{-1} (ν de C=O conjugué et chélaté)

2) Photooxygénation du furanne 27a

Une solution de 0,130gr de furanne 27a dans $50cm^3$ d'une solution saturée de bleu de méthylène dans l'acétone est photooxygénée selon la technique expérimentale précédemment décrite. Après réaction, la solution étendue d'éther est lavée à l'eau, séchée sur sulfate puis chromatographiée sur couche mince. [Silice Merck GF 254 épaisseur 1mm, élutions sucessives dans un mélange benzène/ cyclohexane 1/10 progressivement enrichi au benzène jusqu'à 1/1]

On sépare les deux bandes prépondérantes :

1) 0,073 gr (50%) de l'époxydicétone 32

- F 240- 245°C

- analyse ($C_{28}H_{18}O_3$), calc % : C 83,56 H 4,51 O 11,93

tr 83,38 4,57 12,05

- spectre IR (KBr) bandes à 1690,1670cm^{-1} (ν C = O conjugué)
  1595 cm^{-1} (ν C = C conjugué)
  1270-1240cm^{-1} (ν C - O - C)
- spectre UV (éther), (figure 14)
  λ max nm, (log ε max) 338 (3,54) , 254 (4,54)
- spectre de RMN ($CDCl_3$) : 13H (m) de 6,9 à 7,7ppm
  5H (m) de 7,75 à 8,3ppm

2) 0,018gr (13%) du céto ester d'énol 28a F = 182-183°C

3) Oxydation du furanne 27a par l'eau oyxgnénée acétique

A une solution de 0,044gr de furanne 27a dans 5cm^3 d'acide acétique glacial est ajoutée une solution d'H_2O_2 à 30% (0,04cm^3). Le mélange est porté au reflux jusqu'à disparition du furanne (3h). La solution est alors refroidie, étendue d'éther lavée à l'eau puis neutralisée, séchée sur $MgSO_4$ et enfin, chromatographiée sur couche mince de silice. On isole ainsi :

0,09gr (22%) de l'époxydicétone 32

0,04 gr(9%) du céto-ester 28a

4) Synthèse de l'époxydicétone 32

a) Photooxygénation de la cyclopentadiènone 23.

Une solution de 0,100gr de diènone 23 dans 100cm^3 d'acétone saturée en bleu de méthylène est photooxygénée selon la technique précédemment décrite. Après le traitement de la solution (lavage à l'eau puis chromatographie), on obtient 0,059gr (59%) de la dicétone 33 :

- F 185°C
- spectre IR (KBr) bandes à 1665 cm^{-1} (ν C = O de cétones conjuguées)
  1600 cm^{-1} (ν C = C conjuguée)
- spectre UV Visible (éther) (figure 14)
  λ max nm, (log ε max) 334(3,83) ; 236(4,62)

- analyse ($C_{28}H_{18}O_2$) , calc % : C 87,02 H 4,69

tr : 87,11 5,0

b) Epoxydation de la dicétone 33 .

A une solution de 0,020gr de dicétone 33 dans 5cm^3 de dioxanne on ajoute 10cm^3 d'eau oxygénée à 10 volumes. Après 5mn de reflux au bain d'huile la solution initialement jaune s'est décolorée, le chauffage est encore maintenu pendant 15mn. Après refroidissement la solution est reprise à l'éther, lavée à l'eau, séchée puis chromatographiée sur couche mince de silice.

On isole 0,0095gr (45%) d'époxydicétone 32.

5) Obtention du furanne 27a par cyclisation réductrice de la dicétone 33.

A une solution de 0,023gr de dicétone 33 dans 3 cm^3 d'acide acétique sont ajoutés 0,5gr de zinc activé et quelques gouttes d'HCl concentré. Le mélange hétérogène est agité magnétiquement jusqu'à disparition totale de la dicétone (environ 2h) puis filtré sur verre fritté. Le filtrat est étendu d'éther, lavé à l'eau et neutralisé, séché sur $MgSO_4$ et chromatographié sur silice. On obtient 0,012gr de furanne 27a (55%), (fusion et spectre IR sont identiques à ceux d'un échantillon authentique).

Références Bibliographiques.

(1) -C. DUFRAISSE, A. ETIENNE, J. AUBRY, Bull. Soc. Chim., 1954, 21, 1201.

(2) -J. AUBRY, Thèse, Paris, 1957.

(3) -G. RIO et A. RANJON, Comptes Rendus, 1959, 248, 111.

(4) -M. J. SCHOLL, Diplôme d'études supérieures, 1966.

(5) -J-J. BASSELIER et M.J. SCHOLL, Comptes Rendus, 1964, 258, 6463.

(6) -J-J. BASSELIER, F. CAUMARTIN, J.P. LE ROUX et J.C. CHERTON, Comptes Rendus, 1973, 276, 711.

(7) -C. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. AUBRY, Comptes Rendus, 1954,239, 1170.

(8) -J-J. BASSELIER et J.P. LE ROUX, Comptes Rendus, 1969, 268, 970.

(9) -J-J. BASSELIER et J.P. LE ROUX, Bull. Soc. Chim. , 1971, 12, 4448.

(10) -J-J. BASSELIER, Comptes Rendus, 1964, 258 , 2851.

(11) -W. DILTHEY, S. HENKELS, M. LEONHARD, J. Prakt. Chem., 1938, 151, 97.
-J. HASSELMANN, Thèse, GÖTTINGEN, 1961 .

(12) -N.M. BIKALES, E.I. BECKER, J. Org. Chem., 1956, 21, 1405.
-G.O. SCHENCK, Z. Elektrochem., 1952, 56, 855 .
-C.F. WILCOX, M.P. STEVENS, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1258 .
-S.B. COAN, D.E. TRUCKER, E.I. BECKER, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 900.

(13) -J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN, "High resolution N.M.R. Mc. GRAW-HILL Book Compagny Inc, N.Y., 1959.

(14) -W.M. HORSPOOL, Chem. Comm., 1969, 467.
N. TOSHIMA et I. MORITANI, Bull. Chem. Soc. Jap., 1967, 40, 1495 .

(15) -J-J. BASSELIER, J.C. CHERTON et J. CAILLE, Comptes Rendus, 1971, 273, 514.

(16) -D.T. ANDERSON et W.M. HORSPOOL, J. Chem. Soc. (D), 1971, 615.

(17) -R.E. LUTZ, W.J. WELSTEAD, R.G. BASS et J.L. DALE, J. Org. Chem., 1962,27,1111.

(18) -Infrared Absorption Spectroscopy Pratical, K. NAKANISHI. HOLDEN-DAY, Inc, San Francisco 1962.

(19) -C.S. FOOTE, G.O. SHENCK et coll. Tetrahedron, 1967,23, 2583.
H.H. WASSERMAN et A. LIBERLES, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2086.

(20) -W. DILTHEY et P. HUCHTEMANN, J. Prakt. Chem., 1940, 154, 251.